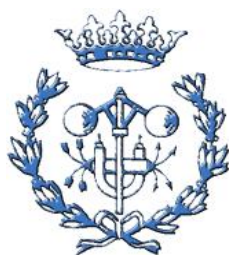


Projecte de Fi de Carrera
Enginyer de Materials

Synthesis and functionalization of graphene for power electronic applications

MEMÒRIA

Autor: Marie-France Mathias
Directors: David Busquets Mataix
Antonio Manuel Mateo
Convocatòria: Juliol 2012



**Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona**





PROJECTE DE FI DE CARRERA

Curs: 2011/2012

TITULACIÓ: Enginyer de Materials (vinculat a la titulació Enginyer Europeu de Materials)

INTENSIFICACIÓ: 10.- Materials

Cognoms: Mathias

Nom: Marie-France

Domicili: 22 calle Poeta Artola, puerta 11

Ciutat: Valencia

C.P.: 46021

Tel.: 622 942 797

e-mail: marie-france.mathias@eeigm.inpl-
nancy.fr

DNI / PASSAPORT: 110554200255

Realitzat en col·laboració amb:

DNI / PASSAPORT:

TÍTOL: Synthesis and functionalization of graphene for power electronic applications

Resum de les parts del contingut del projecte:

Desarrollo de un metodo de obtencion del grafeno haciendo una oxidacion del grafito y luego una reduccion. Caracterizacion de soluciones por microscopio electronico de transmission y espectroscopia UV-vis utilizando diferentes antioxidantes y surfactantes para conseguir reducir el grafito oxidado con buena dispersion.



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial
de Barcelona



ENREGISTRAMENT

Director/a: Antonio Manuel Mateo

Director/a: David Busquets Mataix

Coordinadora de PFC

M. Margarita GONZÁLEZ

Cap d'Estudis Màster i Postgrau

Rosa RODRÍGUEZ MONTAÑÉS

22 FEB. 2012

Planificació Acadèmica

Segell i data Planificació Acadèmica

LLIURAMENT: Aquest projecte s'ha realitzat durant el període / / a / / , i es considera apte per a la seva valoració

Vist-i-plau director/directora i ponent

Data: / /

Informe del tribunal

Valoració global prèvia a la defensa

Qualitat de la presentació

Defensa a les preguntes del tribunal

VALORACIÓ GLOBAL INDIVIDUAL

President/a

Vocal

Vocal

President/a:

Vocal:

Vocal:

QUALIFICACIÓ DEL TRIBUNAL

Data:

d

de

Nota:

()

Departament	Codi Nom	Claui principal	Claus secundàries		CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
		CP1	CS1						
<input checked="" type="radio"/> 702	Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica	<input checked="" type="radio"/> Materials	<input checked="" type="radio"/> Ceràmics		Mètodes Numèrics	Polimers	Biomaterials	Metalls	
<input type="radio"/> 706	Enginyeria de la Construcció	Construcció	Estructures						
<input type="radio"/> 707	Enginyeria de Sistemes, Automàtica i Informàtica	Automàtica	Bioenginyeria		Inform. Industrial	Robòtica			
<input type="radio"/> 709	Enginyeria Elèctrica	Electrònica	Automatització		Línies i Xarxes	Accionaments E.	Cooperació		
<input type="radio"/> 710	Enginyeria Electrònica	Electrònica	EI. de Potència		Microelectrònica				
<input type="radio"/> 711	Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental	Hidràulica	Maq. Hidràuliques						
<input type="radio"/> 712	Enginyeria Mecànica	Mecànica	Fabricació		Màquines	Transport	Cooperació		
<input type="radio"/> 713	Enginyeria Química	Química	Medi Ambient		Reactors Q.	Q. Analítica	Polimers	Cooperació	
<input type="radio"/> 715	Estadística i Investigació Operativa	Estadística	Qualitat						
<input type="radio"/> 717	Expressió Gràfica a l'Enginyeria	Gràfics	Gràfics						
<input type="radio"/> 721	Física i Enginyeria Nuclear	Física / Nuclear	Nuclear		Mecànica	Electrònica	Termoenergia	Materials	Cooperació
<input type="radio"/> 723	Llenguatges i Sistemes Informàtics	Informàtica	Gràfics		CAD	Internet			
<input type="radio"/> 724	Màquines i Motors Tèrmics	Termoenergia	Motors		Termolècnia	Termodinàmica	Cooperació		
<input type="radio"/> 725	Matemàtica Aplicada I	Matemàtica	Mètodes Numèrics		Estadística	Història Tècnica	Modelització	Gràfics	
<input type="radio"/> 729	Mecànica de Fluids	Fluids	Maq. Hidràuliques						
<input type="radio"/> 732	Organització d'Empreses	Gestió	Administració E.		O. Industrial	Economia	Recursos H.	Cooperació	
<input type="radio"/> 736	Projectes d'Enginyeria	Projectes	Disseny		Innov. Tecnològica	Luminolècnia	Sist. Audiov.	Medi Ambient	Cooperació
<input type="radio"/> 737	Resistència de Materials i Estructures a l'Enginyeria	Estructures	Resistència		Mètodes Numèrics				

Els autors (estudiant/a, director/a) com a propietaris dels drets d'autor cedeixen a la UPC els drets d'incorporar al Servei de Biblioteques i Documentació a la seva web la documentació i programari del PFC per a la seva distribució mitjançant la llicència Creative Commons o similar (CC).

Categoria CC: Reconeixement-No-Comercial-senseObraDerivada que, permet reproduir, distribuir i comunicar públicament l'obra sempre i quan s'esmenti l'autoria i es faci per a usos no comercials, però no fer-ne obres derivades

Conforme. Data i signatura de l'estudiant/a 07/02/12

Marie-France

Mathias



Resumen

El grafeno se puede definir como un cristal bidimensional consistente en una red hexagonal de átomos de carbono que se obtiene a partir del grafito. En efecto, se puede considerar que el grafito está compuesto de planos superpuestos de grafeno. Por lo tanto se entiende que separando estas láminas bidimensionales del grafito se obtiene el grafeno. En particular, uno de los métodos más habituales para su utilización en aplicaciones de electrónica de potencia es el método químico de oxidación y reducción. El papel principal de la oxidación es de exfoliar los diferentes planos, al hacer que adquiriera un carácter hidrófilo y por lo tanto dispersable en agua, mientras que la reducción, permite quitar los grupos funcionales formados durante la oxidación manteniendo la exfoliación.

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio en profundidad de la segunda etapa de preparación del grafeno por vía química, es decir, la reducción del óxido de grafeno (GO). Para ello se estudia mediante diferentes técnicas los efectos de diferentes antioxidantes sobre el óxido de grafeno obtenido después de la oxidación. Primeramente se empleó grafito como material carbonoso de partida y ácidos muy fuertes para la oxidación del mismo. A continuación, se hizo una selección de antioxidantes (reductores) fuertes y adecuados para conseguir reducir el GO. Uno de los objetivos principales de este trabajo era reducir el grafeno mediante un método químico que no fuera nocivo para el medio ambiente o para el ser humano. Por ello, estas investigaciones se llevaron a cabo en un contexto de respeto del medio ambiente, ya que los reductores seleccionados son o bien productos naturales o de uso cotidiano, en comparación con las sustancias relativamente perniciosas que habitualmente se utilizan en la reducción del GO, como es el caso de la hidracina.

Estudios experimentales detallados permitieron ver el efecto de diferentes antioxidantes como la aspirina, la vitamina C, el ácido cafeico, el ácido salicílico y el ácido cítrico. Partiendo del GO, se analizaron el efecto de los distintos antioxidantes. La herramienta fundamental de caracterización ha sido la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) y la microscopía electrónica. Debido al carácter hidrófobo del grafeno, durante la reducción se suele aglomerar por lo que asimismo se llevó a cabo un estudio sobre su dispersión mediante surfactantes.

Estos estudios mostraron que ciertos antioxidantes logran reducir el GO y otros no. Se comprobó que la vitamina C reduce bien el GO y se descubrió que la aspirina tiene efectos similares. Por último, los estudios de dispersión dieron buenos resultados cuando se usó el Polisodio4-estirenosulfonato (PSS) aunque todavía hay margen para la mejora.





Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
GLOSARIO	5
1. PREFACIO	7
2. INTRODUCCION	9
3 EL GRAFENO: ESTADO DEL ARTE	11
3.1 Definición	11
3.2 Propiedades	12
3.3 Obtención del grafeno.....	13
3.4.1 Métodos	13
3.4.2 La oxidación.....	15
3.4.3 La reducción	16
3.4 Aplicaciones en electrónica de potencia.....	18
3.4.1 En supercondensadores.....	18
3.4.2 En baterías de litio	20
3.5 Otras aplicaciones en el futuro	23
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
4.1 Oxidación del grafito	25
Segunda etapa.....	25
4.2 Observación del GO	29
4.3 Reducción del óxido de grafito	30
4.4 Espectroscopia por UV-vis	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1 Observación del óxido de grafeno al TEM	35
5.2 Pruebas preliminares de reducción.....	37
5.2.1 Oxido de grafeno	37
5.2.2 Oxido de grafeno con aspirina (ácido acetil-salicílico)	37
5.2.3. Oxido de grafeno con té (ácido tanínico)	39
5.2.4 Oxido de grafeno con heterósidos hidraxiantracénicos	40
5.2.5. Oxido de grafeno con ácido láctico.....	41
5.3 Ensayos con productos puros	44



5.3.1	El reductor R1: el ácido salicílico.....	44
5.3.2	Oxido de grafeno con ácido salicílico	45
5.3.3	El reductor R2: el ácido cafeico.....	46
5.3.4	Oxido de grafeno con ácido cafeico	46
5.4	Dispersión del oxido de grafeno con surfactantes	49
5.4.1	Oxido de grafeno con vitamina C dispersado con PEG	50
5.4.2	Oxido de grafeno con aspirina dispersado con el PEG.....	52
5.4.3	Oxido de grafeno con vitamina C dispersado con PSS	54
5.4.4	Oxido de grafeno con aspirina dispersado con el PSS	56
5.4.5	Oxido de grafeno con ácido cítrico dispersado con PEG y PSS.....	58
6.	PRESUPUESTO E IMPACTO AMBIENTAL	61
6.1	Presupuesto	61
6.1.1	Determinación del coste de materias primas	62
6.1.2	Determinación del coste de fabricación.....	63
6.1.3	Costes indirectos	64
6.1.4	Coste total	64
6.2.	Impacto ambiental, social y económico.....	65
CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFIA	69



GLOSARIO

Termino	Definición
---------	------------

Dispositivos

SC	Supercondensador
-----------	------------------

Abreviaciones de tiempo

20h	Durante 20 horas
------------	------------------

24h	Durante 24 horas
------------	------------------

48h	Durante 48 horas
------------	------------------

3j	Durante 3 días
-----------	----------------

4j	Durante 4 días
-----------	----------------

Designación del oxido de grafeno

GO	Graphene oxide : Oxido de grafeno
-----------	-----------------------------------

GO-B	El oxido de grafito en solución
-------------	---------------------------------

Métodos

CVD	Chemical vapor deposition: deposición química de vapor
------------	--

UV-vis	Espectroscopia ultravioleta-visible
---------------	-------------------------------------

TEM	Microscopio electrónico de transmisión
------------	--

Los reductores y los surfactantes

AA	Aspirina/ácido acetilsalicílico
-----------	---------------------------------

HH	Heterosidos Hidroxiantracenicos
-----------	---------------------------------

R1	Ácido salicílico
-----------	------------------

R2	Ácido cafeico
-----------	---------------

R3	Ácido cítrico
-----------	---------------

TA	Ácido del té
-----------	--------------

VIT C	Vitamina C
--------------	------------

PEG	Polietilenglicol
------------	------------------

PSS	Polisodio4-estireno sulfonato
------------	-------------------------------



Las soluciones con sus concentraciones

- AA :GO** Proporciones de concentraciones de la aspirina y del oxido de grafeno
- R1 :GO** Proporciones de concentraciones del ácido salicílico y del oxido de grafeno
- R2 :GO** Proporciones de concentraciones del ácido cafeico y del oxido de grafeno

Por ejemplo AA :GO=1 :10 significa que se pone una concentración de GO 10 veces mas grande.

- BAA** Solución del oxido de grafeno reducido con ácido acetilsalicílico (Aspirina)
- BTA** Solución del oxido de grafeno reducido con ácido del té
- BHH** Solución del oxido de grafeno reducido con heterosidos hidroxiantracenicos
- BLA** Solución del oxido de grafeno reducido con ácido láctico

Unidades

nm nanómetros

Abreviaciones de las tablas

- C-(GO)*** Concentración del oxido de grafeno (en proporción)
- C-(Red)*** Concentración del reducto (en proporción)
- $\Lambda 1$ (nm)** Longitud de onda del primer pico en nanómetros
- $\Lambda 2$ (nm)** Longitud de onda del segundo pico en nanómetros
- A1** Absorbancia del primer pico sin unidad
- A2** Absorbancia del segundo pico sin unidad



1. PREFACIO

En este informe se recoge la mayoría del trabajo realizado durante los últimos seis meses en los laboratorios del Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia. El eje central de estas prácticas es la investigación de métodos de producción de un nanomaterial basado en carbono: el grafeno. Viendo las aplicaciones hipotéticas que tiene en el futuro, es un tema apreciado de los investigadores. Este material es de interés no solamente a los científicos sino también los industriales porque podría revolucionar el mundo electrónico e informático. En efecto, el premio nobel ha sido entregado a André Geim y Konstantin Novoselov el 6 de octubre de 2010 por su descubrimiento.

Este material no es el resultado de una síntesis química, sino que existe en la naturaleza pero para obtenerlo, había que separar los millares de capas que constituyen el grafito. El grafito es este mineral que se encuentra en las puntas de lápices. Si corta este material en capas superfina, capas con el espesor de un átomo, se obtiene lo que se llama el grafeno.

Sus propiedades de conducción y de electricidad, su baja densidad y su transparencia, entre otras propiedades excepcionales permitirán nuevas aplicaciones el mundo industrial como una nueva generación de pantallas táctiles, captores electrónicas, paneles solares, almacenamiento de la energía. Por ejemplo, la movilidad de los electrones que se mueven dentro es diez veces superior a la del silicio, un parámetro que hace que este material tiene futuro prometedor.

Hoy en día se desarrollan diferentes métodos de producción que dan grafenos más o menos puros. Dependiendo de los defectos que contiene que le van a dar diferentes propiedades. Así en función de la aplicación que se requiere, se tiene que focalizarse sobre el método más adecuado para la fabricación del grafeno.



2. INTRODUCCION

En este proyecto se han realizado experimentos trabajando en la síntesis del grafeno por vía química para aplicaciones electrónicas de potencia, es decir siguiendo una oxidación del grafito y su posterior reducción ,caracterizando los resultados obtenidos y utilizando como materia prima el grafito.

Este proyecto se focaliza sobre todo sobre la reducción. Una vez que se hizo la oxidación del grafito, se tiene que investigar cómo reducir el grafito oxido de manera a obtener un grafeno de buena calidad. Estas investigaciones se hicieron teniendo en cuenta los impactos en el medio ambiente y en el ser humano. Así que se investiga maneras de reducir el grafeno sin usar cualquier producto nocivo para el medio ambiente y para el ser humano. La caracterización principal del proceso de reducción de las muestras fueron llevadas a cabo mediante medidas de la técnica UV-vis.

El bloque central de este informe está compuesto por dos partes en las que se abordan en la primera parte la introducción al estado del arte y en la segunda parte la experimentación.

La primera sección es una parte introductoria donde se intenta acercar al lector al nanomaterial en cuestión. En esta sección se realiza una revisión de la definición del grafeno, de sus propiedades físicas que justifican el interés por la investigación del material y se explican los logros obtenidos por otros grupos de investigación. Esta parte se concluye con los objetivos propuestos por la investigación. La segunda sección muestra los experimentos realizados, los retos y los fallos observando y analizando los resultados de la caracterización de los productos obtenidos. Esta parte se concluye con una serie de conclusiones en la cual se debate con la intención de dejar claro al lector hasta donde se ha podido llegar durante la investigación.



3 EL GRAFENO: ESTADO DEL ARTE

4.1 Definición

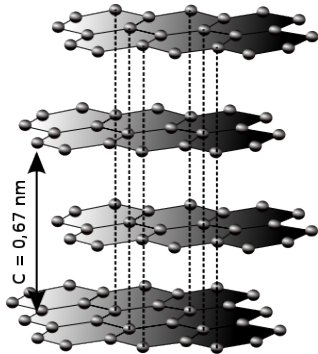


Fig. 3.1: Estructura del grafito hecho de capas apiladas de carbono en disposición hexagonal [14]

Conviene recordar que el grafeno se trata de un nanomaterial obtenido a partir del grafito con la particularidad de que tiene el grosor de un átomo 50 000 veces más fino que un cabello humano. ¿Por qué? Para explicarlo se recuerda primero que el grafito es un material compuesto de capas de hexágonos de carbono apiladas. Así el grafeno consiste solo en una de estas capas y así se entiende porque tiene el grosor de sólo un átomo de carbono.

Como los otros compuestos del carbono con este tipo de enlace, el grafeno comparte muchas de sus propiedades. En particular, con respecto a los nanotubos de carbono sólo habría que enrollar una lámina de grafeno en forma cilindro para obtenerlos y en cuanto a los furellenos, se podría obtener al enrollar el grafeno de forma esférica. De estas formas se pueden modificar las propiedades del material. En este informe se desarrolla solamente el estudio de una capa plana de átomos de carbono, es decir el grafeno. [1]

El grafito natural, un material abundante en diversas regiones del mundo, se ha venido empleando desde tiempos remotos. Este grafito contiene numerosas imperfecciones e impurezas, por lo que, a pesar de su abundancia, para ciertas aplicaciones se hace necesario la producción de grafito de origen sintético de mayor cristalinidad. Existen diferentes maneras de producir grafito sintético, entre las que destacan la grafitización de carbón no grafitico, el depósito químico en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas y la cristalización de metales fundidos saturados con carbono (grafito Kish). Es posible obtener grafito de una gran perfección cristalina efectuando una pirólisis de hidrocarburos a elevadas temperaturas ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$), seguido de un tratamiento térmico de grafitización del carbono pirolítico resultante a temperaturas que superan los $2700\text{ }^{\circ}\text{C}$, y por lo general a presiones elevadas [17]. En función de la morfología del grafito empleado, se obtiene un grafeno con diferentes calidades. Con un grafito de alta pureza, se obtendrá un grafeno de mayor calidad.

El grafeno es una lamina monoatómica, plana de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes sp^2 . Hasta el año 2004 no se creía posible su existencia ya que se



suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables [18]. Debido a las insólitas propiedades físicas que ostenta, ahora se considera al grafeno como un material excepcional tanto desde el punto de vista de la investigación en física fundamental, como desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas. Atendiendo a su estructura electrónica, el grafeno es un caso especial de semimetal y tiene excepcionales propiedades electrónicas [20].

El primer método que fue descubierto para obtener una capa individual del grafito, y que le valió el premio Nobel a sus descubridores, fue el método del “celo” que consistía en aplicar una cinta adhesiva al extremo de una pieza de grafito: la punta de un lápiz. ¿Pero cómo saber si se saca solo una capa del espesor de un átomo y no más? Trabajar con nuestras manos a esta escala no es adecuado para una producción industrial del mismo, por eso hay que investigar para encontrar una buena manera de sacar una capa de grafito, obviamente distintas a la del celo. Y eso es el objeto principal de las prácticas que han dado lugar a este informe. Estas investigaciones han sido llevadas teniendo en cuenta que se espera encontrar una manera que permite obtener el grafeno a gran escala y bajo coste. [1]

Ahora la cuestión que se pregunta es: cuáles son las utilidades a desarrollar métodos para obtener el grafeno. ¿Porque estas investigaciones valen la pena de ser llevadas a cabo? En efecto el grafeno tiene extraordinarias propiedades útiles para ciertas aplicaciones. Se hablará de ellas con más precisión más adelante en este informe después de conocer sus propiedades en general y sus métodos de obtención. [1]

4.2 Propiedades

Ordenadores y cargadores más rápidos, pilas más eficientes son algunas de las posibilidades que ofrece este material fino, resistente, flexible, transparente y superconductor. Conduce la electricidad mucho mejor que el cobre.

El grafeno es también conocido de los investigadores por ser el sólido más fuerte del mundo. Pruebas realizadas en una universidad de Columbia han demostrado que la única manera de romper el grafeno no se puede hacer de otro modo que utilizando el diamante, un alótropo del carbono.

Para que se pueda hacer una idea de la dureza del grafeno, se usa la imagen de un elefante



sobre una lámina de grafeno comparándola a un elefante sobre una lámina de papel de celofán, un plástico. Sin duda el plástico se rompería mientras que la lámina de grafeno resistiría. Estos ejemplos son imágenes que ilustran las conclusiones de experimentos aunque esta experiencia misma no ha sido hecha. Efectivamente es muy difícil realizarla, no solo por la dificultad de poner un elefante sobre una lamina, sino porque es extremadamente difícil conseguir obtener una muestra de grafeno perfecto. Ahora con métodos muy caros sólo somos capaces de producir una muestra de grafeno minúscula sólo casi perfecta y súper-resistente.

4.3 Obtención del grafeno

3.4.1 Métodos [4]

Hoy en día, hay diferentes maneras de producir el grafeno. Una de las técnicas más utilizadas y que permite producir un grafeno bastante puro es el método por CVD “Chemical Vapor Deposition”. La técnica consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de un reactor para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada. El principio de esta técnica está basado sobre una descomposición térmica de hidrocarburo sobre metales de transiciones. El crecimiento del grafeno se hace por la precipitación del grafito a partir de los especies de carbonos. Entonces el grafito precipita en forma de capas delgadas que son las capas de grafeno.

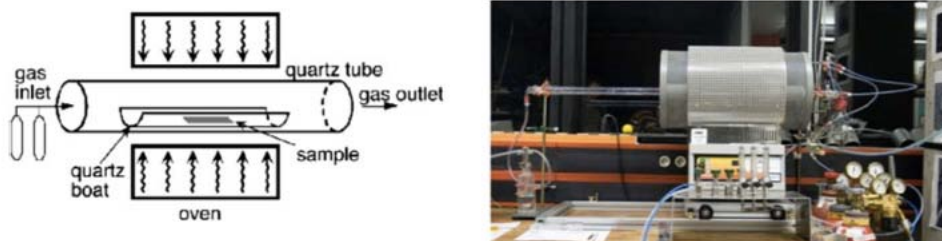


Fig. 3.4.1.a: Proceso de obtención del grafeno por “chemical vapor deposition”. [4]

El grafeno se puede producir también mediante una síntesis electroquímica. En este caso, dos barras de grafito de alta pureza son utilizados como electrodos. En la célula electroquímica, hay una inmersión de los troncos en un baño electrolito compuesto de liquido iónico y de agua. Un potencia esta aplicado a los electrodos. Sobre estas condiciones el ánodo se oxida y un precipitado negro aparece poco a poco. Después de la electrolisis se obtiene una dispersión estable del grafeno. El líquido puede ser directamente filtrado para formar un papel de



grafeno. Así este papel está listo para formar un mono capa o multicapas del material.

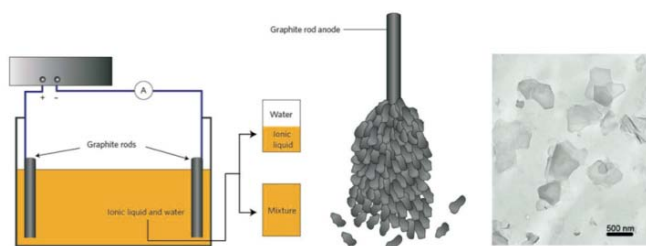


Fig. 3.4.1.b: Proceso de obtención del grafeno por síntesis electroquímica. [4]

Un tercer método consiste en la exfoliación del grafito haciendo una oxidación y después una reducción.

Se utiliza un método en función de la aplicación que tendrá al final el grafeno producido. Si se necesita un grafeno puro que tiene muy buenas propiedades electrónicas se utiliza el método por CVD, si al contrario se necesita de grafeno para aplicaciones energéticas se utiliza un método químico con la exfoliación del grafito. Si se necesita un grafeno para compuestos con una matriz polímeros se utiliza el de la electroquímica que da un grafeno con una grande compatibilidad con solvente orgánicos y con polímeros.

Si se resume los métodos por ventajas y desventajas, el método por CVD permite producir un grafeno con una conductividad electrónica excepcional sin embargo este proceso tiene que ser optimizado para facilitar un crecimiento de una capa de grafeno. Es un método muy caro y muy complejo, además de tener muy baja productividad.

La síntesis electroquímica es un buen método para el medio ambiente en comparación con el método de exfoliación que utiliza productos peligrosos para oxidar y reducir. Sin embargo el alto precio del líquido iónico no permite industrializar este método.

La exfoliación del grafito es un método barato debido al precio de las materias primas que son el grafito. Sin embargo este método introduce inevitablemente defectos y funcionalización en las capas de grafeno que disminuyen su conductividad.

Se recuerda el objetivo principal de las investigaciones que es de encontrar una manera de producir el grafeno para que se pueda industrializar es decir una manera accesible sea de un punto de vista económico o de la complejidad del método.



Entonces, para las investigaciones, lo mejor era de desarrollar el método por vía química que utiliza la oxidación del grafito seguido por una reducción intentando evitar la formación de defectos. Ya esta conocido métodos par oxidar el grafito y reducirlo. El problema de los métodos encontrados para reducir el grafeno oxido es que se utiliza productos químicos peligroso y que a pesar de eso, dan un grafeno con defectos y aglomerados.

Así en esta parte se explicara con detalle que pasa durante la oxidación y la reducción a una escalera molecular. Entender los mecanismos permitirá tener ideas y solucionar el problema de los defectos.

3.4.2 La oxidación

Existen diferentes maneras de oxidar el grafito que son ahora conocidos de los investigadores desde un siglo utilizando el grafito natural con materias primas. El primero que fue desarrollo fue el método de Brodie en 1859 utilizando una mezcla de clorato de sodio con el ácido nítrico fumante. Desde entonces, muchos otros métodos han sido desarrollado para producir el grafito oxido utilizando también mezclas de óxidos fuertes contiendo uno o más ácidos concentrados.

Los métodos más común hoy en día son el de Brodie y otro de Staudenmaier en el cual el grafito esta oxidado con ácidos sulfúrico y nítrico mezclado al clorato de potasio. [3]

Un tercero más reciente el método de Hummer 1957. La primera etapa es una oxidación del grafito con el permanganato de potasio y el nitrato de sodio en ácido sulfúrico concentrado.

Estos tres ejemplos enseñan bien que para producir el grafito oxido se necesita ácidos concentrados. Así la pregunta seria ¿por qué? De un punto de vista molecular la introducción de ácidos forman grupos funcionales que se ponen entre las capas de grafeno. Ver fig.3.4.2.

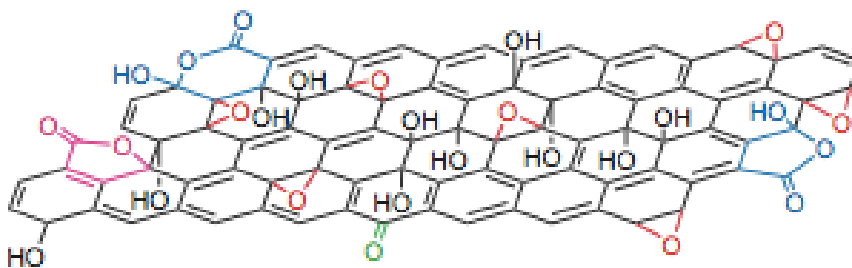


Figura 3.4.2: Estructura molecular del grafito oxidado u óxido de grafeno (GO). [15]



Se observa la aparición de carbonos sp^3 que constituyen en los grupos funcionales. Los grupos funcionales añadido pueden ser hidroxilo en negro, epoxi en rojo que son los más frecuentes pero también pueden ser una cetona en verde o un éster cíclico en azul (ver figura 3.4.2). El papel de estos grupos funcionales es de separar las capas es decir aumentar la distancia entre las hojas de grafito.

Una vez el grafito dispersado en los ácidos concentrados se suele introducir agua para aumentar aún más esta distancia ya que las moléculas de agua se ponen entre las hojas.

El producto final de la oxidación se hace llamar GO por Graphene Oxide que significa oxido de grafito. Sin embargo la traducción literal de GO es oxido de grafeno. Hay que saber que estos dos términos designan el mismo producto que es el grafito que ha sido oxidado; En este informe se encontrara mas a menudo bajo el termino de oxido de grafeno aunque a veces puede aparecer como oxido de grafito.

3.4.3 La reducción

Existen diferentes maneras de reducir el oxido de grafito GO. Sin embargo primero es importante explicar el papel de la reducción. Una vez el grafito oxido hecho que está compuesto de hojas de grafeno separadas por los grupos funcionales se quiere eliminar estos grupos para obtener hojas de grafeno puras.

Todavía los mecanismos estructurales no están bien conocidos por los investigadores. Este tema está todavía en desarrollo. Una vez que se consiguiera hacer una buena reducción del grafito sin aglomerados, la industrialización del grafeno será posible.

Uno de los métodos más común es utilizar la reducción térmica que consiste en el calentamiento del grafito oxido de 600°C hasta 1000°C. De esta manera el agua intercalado se evapora y los grupos funcionales contiendo oxígeno se eliminan.

Un segundo método más eficiente, seria la reducción química con la utilización de productos químicos como la hidracina hidrata o el borohidruro de sodio con ácido sulfúrico. Leyendo muchos artículos sobre estos métodos se puede notar que tienen muy buenos resultados pero tienen una importante desventaja: son tóxicos, carcinógenos, destructivos para el tracto respiratorio, inflamable y peligroso para el medio ambiente. Gracias a la caracterización por difracción de los rayos X por resonancia magnética nuclear (RMN), se sabe lo que pasa a escala molecular. Se considera el caso de la reducción química con el borohidruro de sodio con el ácido sulfúrico: ¿Cómo se eliminan los grupos funcionales?



Primero añadiendo el borohidruro de sodio, se produce una desoxigenación que elimina la mayoría de los grupos funcionales. Segundo, la incorporación del ácido sulfúrico da lugar a una deshidratación que permite eliminar algunos grupos más. Pero con una caracterización de la muestra e esta etapa se observa que el grafeno no está puro y que se queda todavía grupos funcionales. Para solucionar este problema, ha venido la idea de la recocción que a 1 100°C permitirá eliminar los últimos (Ver figura 3.4.3.a).

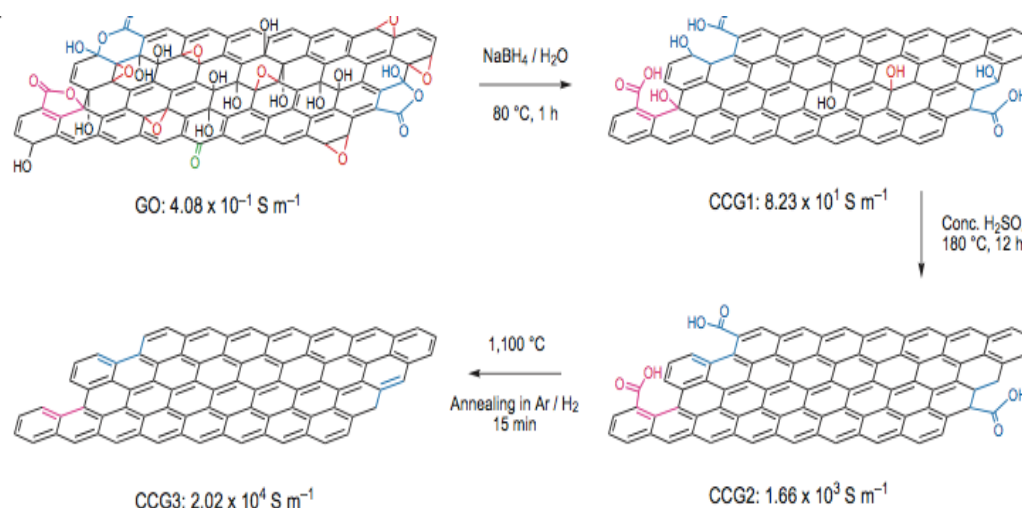


Fig. 3.4.3.a.: Mecanismos molecular durante la reducción con el borohidruro de sodio con ácido sulfúrico. [7]

Entonces hay que encontrar otros productos químicos que darían el mismo resultado sin ser tóxicos.

El primer alternativa que fue descubierto fue la utilización del ácido ascórbico más conocido bajo el nombre de vitamina C, un antioxidante natural. Este antioxidante da buenos resultados.

En resumen, para llegar a la obtención del grafeno es decir a la separación de las capas del grafito, hay que hacer una oxidación y una reducción. La oxidación forma grupos funcionales entre las capas y permite expandirlas. El GO obtenido se dispersa en agua para una mejor exfoliación y la reducción permite la eliminación de los grupos funcionales.



4.4 Aplicaciones en electrónica de potencia

En supercondensadores

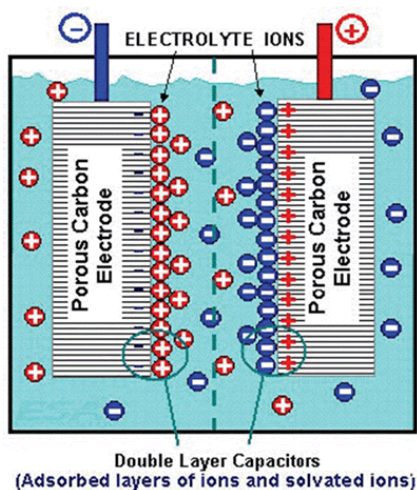


Fig. 3.4.1.a Esquema del funcionamiento de un supercondensador [23]

Los condensadores electroquímicos llamados comúnmente supercondensadores han ganado la atención recientemente como posibles sustitutos de las baterías o como complemento a las mismas en aplicaciones (por ejemplo en la industria del transporte) donde se necesitan “picos” de potencias en determinadas ocasiones. En efecto, estos componentes son dispositivos electroquímicos capaces de sustentar una densidad de energía inusualmente alta en comparación con los condensadores normales, presentando una capacitancia miles de veces mayor. Un supercondensador está constituido de dos colectores de corriente, dos electrodos habitualmente en carbonos activados y un separador

polimérico impregnado de un electrolito ver fig 3.4.1.a. Los principales electrolitos que se utilizan son hidróxido de sodio y potasio o ácido sulfúrico. En ellos la disolución se disocia en iones positivos de sodio o potasio, que ante la presencia de voltaje por aumento de la atracción entre cargas se acumula una energía eléctrica. El almacenamiento de energía se hace vía una acumulación de carga entre las laminas del supercondensador gracias al medio aislante. Los iones del electrolito se mueven y se separan formando un electrodo positivo y un electrodo negativo.

La capacidad de un supercondensador depende esencialmente de la concentración del electrolito y de la naturaleza de los electrodos. La presencia de carbonos porosos aumentan la capacitancia de los supercondensadores (SC) ya que permiten el pasaje de los iones. Hoy en día se está investigando la utilización de los nanotubos, de nanoespumas y de grafeno en los electrodos de carbonos para el desarrollo de SC.

Las ventajas principales de estos dispositivos están relacionadas con el principio de acumulación de carga que se hace. De hecho como estos dispositivos funcionan solamente gracias con el movimientos de carga sin intervención de una reacción de oxidación reducción, tienen la capacidad de cargar y descargarse hasta mil veces más rápido que una batería normal.



Los supercondensadores y las baterías acumulan energía pero de manera diferente. Las baterías la almacenan en forma química y la devuelven a través de reacciones químicas entre los electrodos metálicos y un electrolito líquido. Debido a que estos productos químicos tardan tiempo de reaccionar, la energía es almacenada y liberada de manera relativamente lenta. Los supercondensadores sin embargo almacenan la energía en forma de iones en la superficie de sus electrodos, de manera similar a la electricidad estática, en lugar de usar reacciones químicas. Pero debido a que la mayoría de los supercondensadores no puede sostener tanta carga como las baterías, su uso se ha limitado a aplicaciones en las que pequeñas cantidades de energía se necesitan rápidamente, o cuando el ciclo de vida largo plazo es esencial, como por ejemplo en dispositivos electrónicos móviles.

Su grande potencia le permite contestar a necesidades de almacenamiento de energía eléctrica que requieren una rápida liberación de energía de gran densidad. Haría falta estos dispositivos por ejemplo en vehículos eléctricos o para amortiguar la disponibilidad de energía a partir de fuentes no convencionales como la eólica y el solar. También teléfonos, tablets, ordenadores podrían aprovecharse de esta tecnología, sería fabuloso cargar nuestros dispositivos en minutos sin estar atado a la espera de horas como es en la actualidad.

Se puede incorporar en SC el grafeno en los electrodos para aumentar su capacidad de almacenamiento. De hecho muchos investigadores intentan encontrar manera de incorporar el grafeno a los SC ya que el grafeno muestra excelentes propiedades mecánicas y eléctricas así como la superficie excepcionalmente alta. En diferentes laboratorios como en el departamento de ciencia de los materiales e ingeniería y el instituto nanosystems de California demuestran alto rendimiento de SC basados en el grafeno. El proceso empleado se abaza en el revestimiento de un disco DVD con una película de óxido de grafito que es entonces tratada con láser en el interior de una unidad de DVD *LightScribe* para producir electrodos de grafeno. Ver *fig 3.4.1.b*. El papel del *Laser Scribed Graphene* (LSG) es de provocar la reducción y la exfoliación del GO para producir una superficie mayor y accesible de los electrodos. Estos nuevos electrodos ofrecen a los SC alta densidad de energía y alta potencia. La estructura de red abierta de los electrodos ayuda a minimizar la trayectoria de difusión de iones de electrolito, que es crucial para la carga del dispositivo. Esto puede explicarse por las hojas de grafeno fácilmente accesibles planas, mientras que la mayor parte del área superficial del carbono activado se encuentra en los poros muy pequeños que



limitan la difusión de iones. Esto significa que los supercondensadores de grafeno tienen la capacidad de entregar energía ultraalta en un corto período de tiempo mientras que los del carbono activado no pueden.[19]

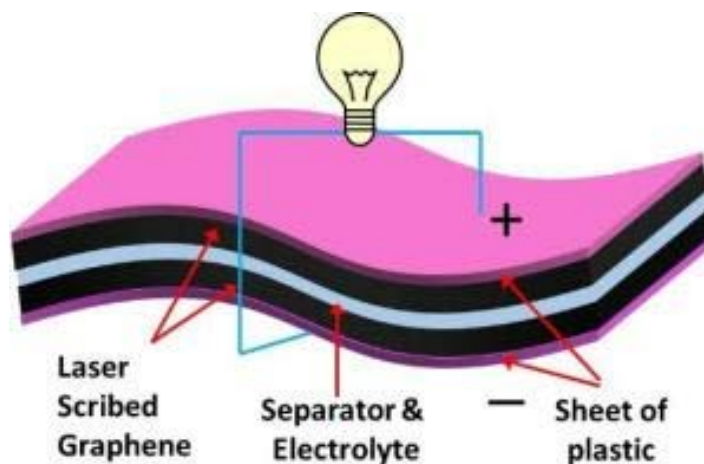


Fig. 3.4.1.b Esquema del supercondensador en el que se incorpora el grafeno. [19]

Sin embargo la necesidad de gastar un laser para la obtención del grafeno no es un método muy cómodo y muy barato para ser industrializado. En visto de los buenos resultados de estos experimentos se investiga una alternativa al láser. Se requiere un método sencillo, barato y saludable para reducir y exfoliar el GO para poder incorporar el grafeno en los electrodos de los supercondensadores.[19]

En baterías de litio

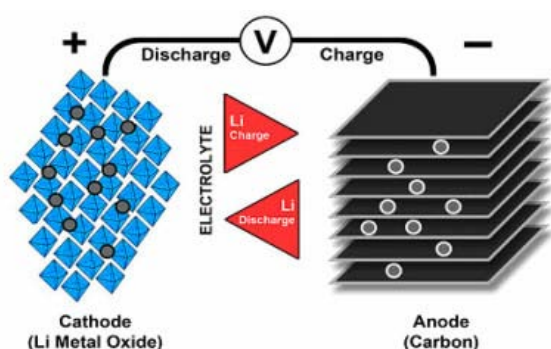


Fig. 3.4.2.a Esquema de funcionamiento de una batería de litio [22]

La batería de litio es un dispositivo diseñado para almacenamiento de energía eléctrica que emplea como electrolito, una sal de litio que procura los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y el ánodo.

Cuando una batería se está descargando los iones de litio se trasladan desde el ánodo, a través del electrolito, hasta el cátodo. Cuando la batería



se recarga el movimiento se produce a la inversa. La capacidad de carga, que depende de la densidad energética, tiene que ver con la cantidad de átomos de litio que pueden ser almacenados en el ánodo (o en el cátodo). La velocidad de la recarga tiene que ver con la velocidad a la que los iones de litio vuelven del cátodo al ánodo, viajando a través del electrólito. Ver *fig.3.4.2.a*. En la mayoría de baterías de litio actuales, el ánodo es constituido de carbono o de silicio, pero el cátodo puede ser de cobalto, manganeso, fosfato de hierro, de una mezcla de níquel, manganeso y cobalto o de otros metales. Al parecer el punto débil de las baterías de litio es el material del cátodo que tiene pequeñas valores de capacidad al lado de la capacidad de un ánodo en grafito o en silicio.

Las ventajas principales de las baterías de litio son su ligereza, su elevada capacidad energética y su capacidad para operar con un elevado numero de ciclos de regeneración. Han permitido el diseño de sistemas de pequeño tamaño y de variadas formas con un alto rendimiento adaptado para las aplicaciones de la industria electrónica de gran consumo. Se usa por ejemplo para teléfonos móviles, agendas electrónicas, ordenadores portátiles y lectores de música.

Sin embargo sus principales desventajas son su rápida degradación y su sensibilidad a las elevadas temperaturas que pueden resultar en su destrucción por inflamación o incluso explosión. Por lo tanto requieren la inclusión de dispositivos adicionales de seguridad resultando en un coste superior que ha limitado la extensión de su uso a otras aplicaciones.

Es posible aumentar la potencia de una batería de litio incorporando el grafeno. Todavía en desarrollo pero muy pronto gracias al grafeno se hará baterías para teléfonos y computadores portátiles que podrán ser recargados diez veces mas rápido que los actuales y podrán durar mas. Además su incorporación permitiría almacenar cinco veces mas energía y aumentar la autonomía de la batería, es decir su capacidad a funcionar mas tiempo sin necesidad de recargas. Si se consigue aumentar tanto la energía almacenada se podrá ampliar su utilización a los coches eléctricos. Debido a la gran superficie que poseen los electrodos de grafeno, los iones pueden reaccionar en muchos lugares diferentes de la estructura, lo que les permite moverse rápidamente e incrementar la capacidad energética de las baterías.



Se hicieron pruebas usando partículas de azufre submicrométricas envueltas en grafeno en el cátodo en la universidad de Standford en California. Pruebas que daran buenos resultados de capacidad. Por lo tanto para buenos resultados es imprescindible tener un oxido de grafito bien expandido. En este caso se hizo gracias a las partículas de azufre. [21] Ver fig.3.4.2.b.

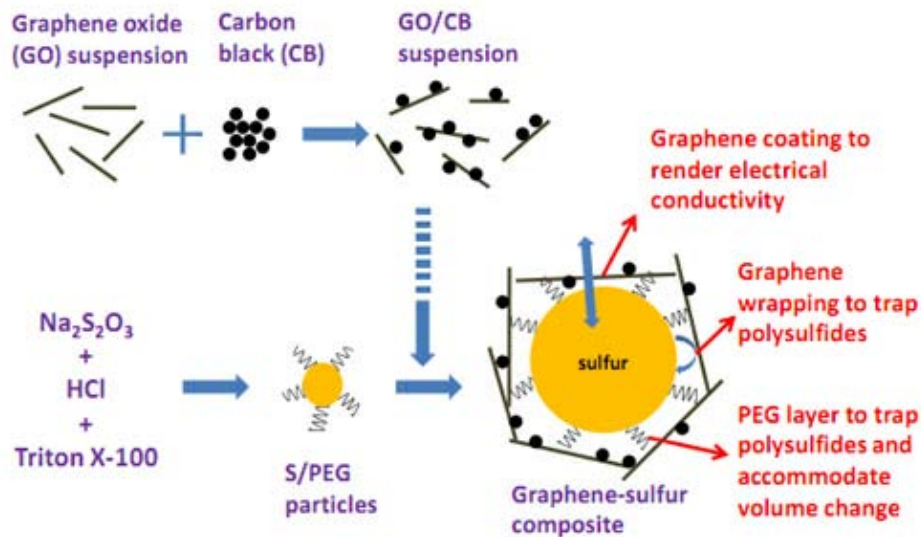


Fig. 3.4.2.b Esquema de las partículas de azufre/grafeno que se emplearon para el catodo de las baterías de litio [22]

La batería de litio es una otra aplicación en la que necesita un oxido de grafito bien expandido para mejorar sus propiedades. Aunque ya se hizo con partículas de azufre, se puede investigar otra alternativa, un método más sencillo, más cómodo y más eficiente para poder industrializarlo.



4.5 Otras aplicaciones en el futuro

En un futuro no tan lejano si se llevan a cabo estas investigaciones, se espera ser capaz de producir y desarrollar los primeros móviles y ordenadores flexible y transparente siendo hecho de grafeno. [2]

Gracias a este nanomaterial que es un excelente conductor, la industria de semiconductores tiene la intención de construir ordenadores mucho más rápido que los actuales. Que sea el desarrollo de microprocesadores con transistores de grafeno en lugar del silicio con el fin de aumentar su velocidad o que sea el reemplazamiento de las baterías de litio por el grafeno con el fin de que el ordenador se recargue a 200 veces más rápido, el grafeno tiene futuro. [1]

El grafeno conviene perfectamente a esta industria por sus excelentes propiedades eléctricas y por su capacidad de sobrevivir a la tensión a que se ven sometidos durante el proceso de fabricación y al calentamiento generado por repetidas operaciones. [1]

Para concluir tiene muy buenas propiedades para las aplicaciones sea eléctricas por su alta conductividad y sea energéticas por su capacidad a almacenar energía.

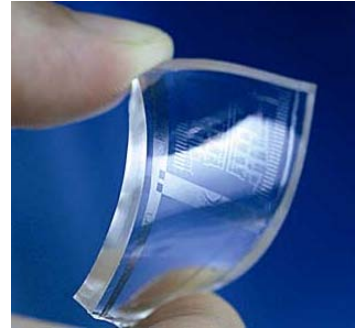


Fig. 3.2: Prototipo de una pantalla de ordenador transparente, flexible y muy fina hecha de grafeno. [15]





4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tras la introducción al estado del arte sobre el grafeno, sus métodos de producción y aplicaciones, se va a proceder a describir la parte experimental desarrollada en el presente proyecto. Se intentará contestar a las interrogaciones de esta primera parte, como son otros métodos de reducción del óxido de grafito (GO) que sean respetuosos con el medio ambiente. Para eso se hicieron pruebas con el objetivo de encontrar un antioxidante natural capaz de reducir el GO de una manera eficiente.

4.6 Oxidación del grafito

En primer lugar debemos de obtener el GO mediante la oxidación controlada del grafito de partida. Los experimentos han sido realizados utilizando el método de Hummer modificado, que se ha demostrado como el método más seguro y más rápido.

Los productos químicos utilizados durante la experimentación son:

50 mL de H_2SO_4 , ácido sulfúrico, un ácido de carácter oxidante

2g de grafito

6g de KMnO_4 , permanganato de potasio, un agente fuertemente oxidante

50mL de peróxido de hidrogeno

20mL de ácido clorhídrico

A continuación se describe de una manera pormenorizada todo el procedimiento en sus distintas fases. Es importante tener un seguimiento preciso de todas las etapas de oxidación, pues influirán de manera muy significativa en las propiedades finales del GO obtenido y posteriormente del grafeno.

PRIMERA ETAPA

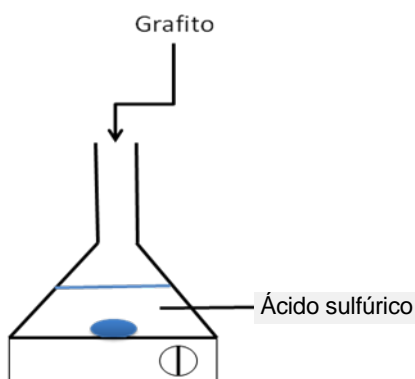


Fig. 4.1.a: Primera etapa de la oxidación del grafito.

Se llena un vaso de precipitados con el ácido sulfúrico H_2SO_4 en el cual se añade el grafito. Para una buena homogenización, se utiliza un agitador magnético. El ácido sulfúrico que tiene el papel de oxidante. Esta reacción es exotérmica, es la razón por la cual se añade el grafito despacito y con mucho cuidado. Esta reacción permite la introducción de grupos funcionales ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$) altamente hidrófilos entre las capas de grafeno con el objetivo de expandirlas.



SEGUNDA ETAPA

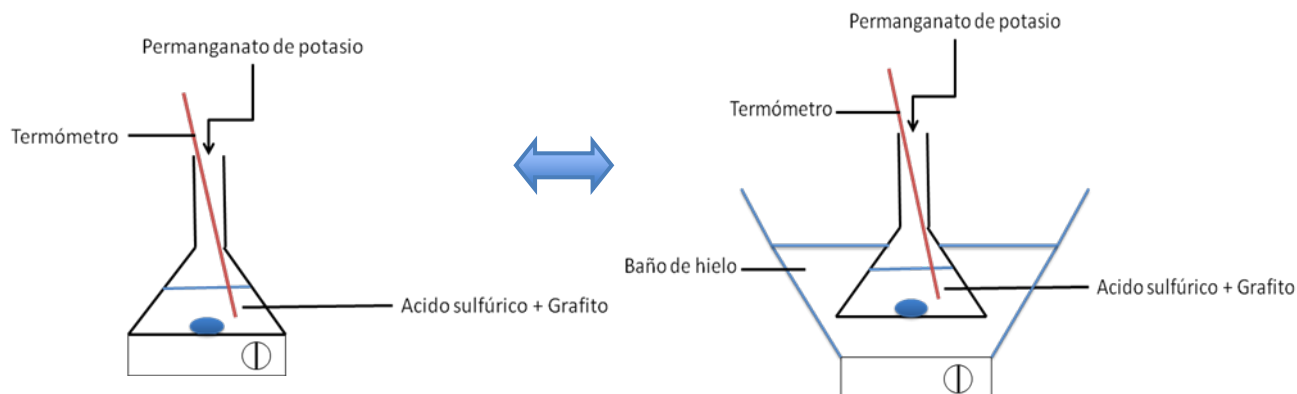


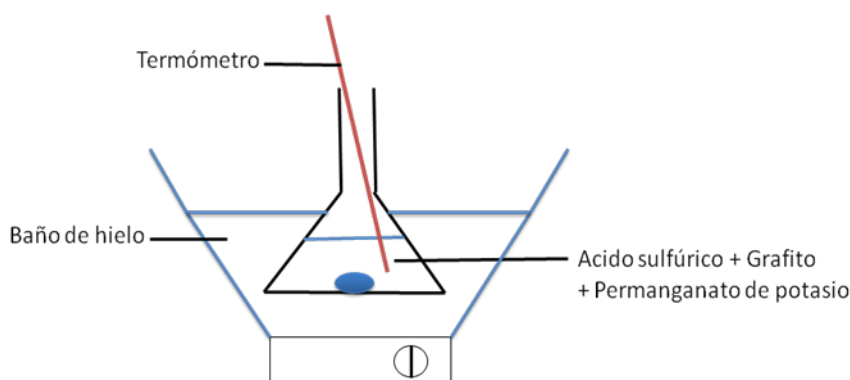
Fig.4.1.b: Segunda etapa de la oxidación del grafito.

Se añade el permanganato de potasio en la solución también de una manera muy lenta porque esta reacción altamente exotérmica por lo que puede resultar explosiva. Durante esta etapa se pone un termómetro para comprobar que la temperatura no supera los 20°C sin dejar de agitar la solución. El calor que se produce durante esta reacción ayuda a la expansión de las láminas de grafeno. En caso en el cual la temperatura sube se pone un baño de hielo para disminuirla como en la figura.

TERCERA ETAPA

Se mantiene la solución durante 2 horas a 35°C.

CUARTA ETAPA

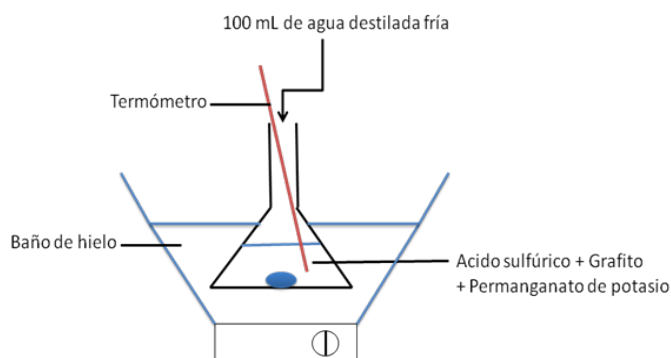


Se enfría la solución metiendo el vaso que contiene la solución en un baño de hielo.

Fig 4.1.c.: Cuarta etapa de la oxidación del grafito.

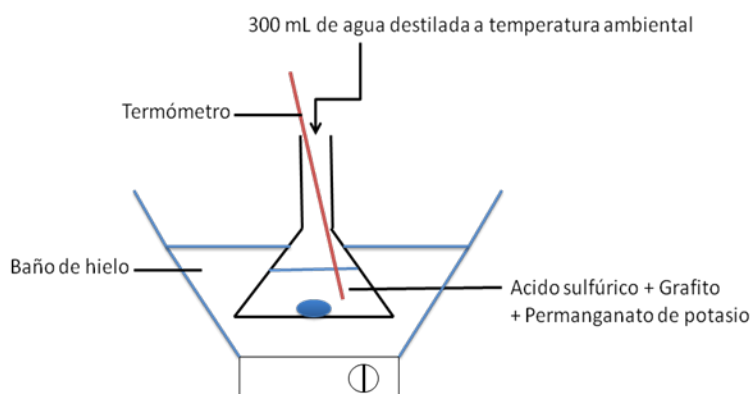


QUINTA ETAPA

*Fig. 4.1.d: Quinta etapa de la oxidación del grafito.*

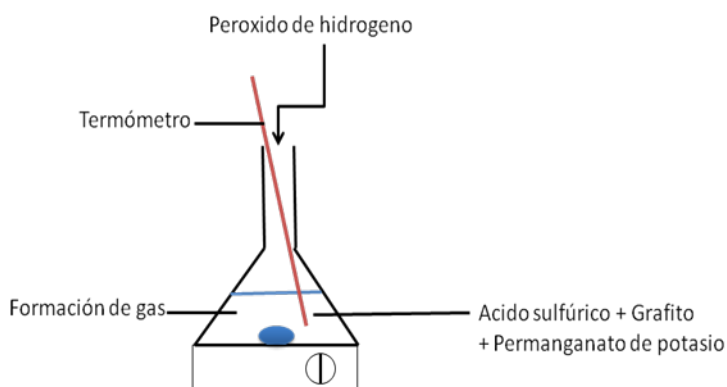
Se añade 100mL de agua destilada y fría con despacio y cuidada ya que también es una reacción exotérmica. Entonces se tiene que controlar que no supera los 90°C. El color de la solución se vuelve marrón (antes era negro), esto significa que la oxidación funciona.

SEXTA ETAPA

*Fig. 4.1.e: Sexta etapa de la oxidación del grafito.*

Se añade 300mL de agua destilada a temperatura ambiental para consumir los oxidantes en exceso, es decir ellos que no han reaccionado con el grafito. Como los demás esa reacción es exotérmica lo que implica, añadir el agua despacito.

SEPTIMA ETAPA

*Fig. 4.1.f: Séptima etapa de la oxidación del grafito.*

Se añade el peróxido de hidrogeno al 30% poco a poco en el vaso porque es una reacción violenta y vertiéndolo se observa la formación de gas. Hay que añadir este peróxido hasta que no quede más gas. Este elemento permite también de consumir los oxidantes en exceso.



OCTAVA ETAPA

Se filtra al vacío para recuperar el producto sólido.

NOVENA ETAPA

Se limpia la solución con otra de ácido clorhídrico que ha sido preparado antes. Para esto, solo hay que realizar diversos enjuagues de la solución de ácido clorhídrico en la solución de grafito oxidado. Esta nueva solución contiene 180mL de agua destilada y 20mL de ácido clorhídrico a 35%. Siempre para preparar esta solución hay que poner en primero, en el vaso de precipitados, el agua y después el ácido ya que esta solución es exotérmica.

DECIMA ETAPA

Se filtra de nuevo al vacío la solución para recuperar el producto que es el óxido de grafeno. Para asegurarse que el producto está bien limpio se hace algunas limpiezas más hasta que el pH del agua después de la filtración, sea neutro. Por fin se deja el producto obtenido secar al aire 24 horas.

UNDECIMA ETAPA

Una vez secado a temperatura ambiente, se pone en el horno 15 horas a una temperatura de 50°C para un completo secado del mismo.

LOS PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS

Durante esta oxidación se gasta ácidos concentrados peligrosos, por lo que es necesario recordar algunas precauciones para llevar a cabo la oxidación.

El ácido sulfúrico es un compuesto químico muy corrosivo y reaccionando con el agua, libera mucho calor. Además la preparación de cualquier solución con este ácido se puede resultar peligrosa por el calor generado en el proceso. Este elemento es tóxico, corrosivo y peligroso para el entorno. Entonces es necesario llevar guantes, batas y trabajar bajo campana de gases.

El permanganato de potasio es un compuesto formado por iones de potasio K^+ y permanganato MnO_4^- . Es un fuerte agente oxidante. Tanto sólido como en solución acuosa presenta un color violeta intenso. La mezcla del permanganato sólido con ácido sulfúrico concentrado puede provocar una explosión y con ácido clorhídrico concentrado genera el



peligroso gas cloro. Entonces cuando se mezcla, estos productos hay que estar muy atento para evitar una catástrofe. También este elemento mancha la piel y la ropa, una razón más para manejar este producto con cuidado.

El peróxido de hidrógeno también conocido como agua oxigenada es un compuesto químico líquido y altamente polar. Es conocido por ser un poderoso oxidante. El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone lentamente en oxígeno y agua con liberación de calor.

4.7 Observación del GO

Una vez el obtenido el óxido de grafito, puede ser útil mirar su estructura con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) con el fin de ver si el grafito ha sido bien oxidado. Para poder ver una muestra se tiene que preparar adecuadamente.

Primero, se dispersa el grafito oxidado en etanol y se lo pone en los ultrasonidos para tener una buena dispersión.

La muestra se pone en el microscopio con la ayuda de una rejilla donde se depositan una gota de la solución de grafito oxidado en el etanol. Esta rejilla suelen ser en metal, habitualmente cobre, más precisamente en cobre cubierto de una película de carbono muy fina y amorfa para que la muestra, una vez encima, no se cae. Se deja secar algunos minutos hasta que se evapore el etanol y evitar la contaminación del sistema de vacío del microscopio. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior.

El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra fina y que la imagen, se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz visible se puede ver estructuras mucho más pequeñas. La muestra se pone en un tubo que se encuentra en el medio de la columna del microscopio donde se aceleran los electrones. Los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes magnéticas.

Una pantalla fosforescente sensible a los electrones se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada y permite ver la muestra en la rejilla. Además, se pueden



capturar las imágenes mediante un sensor CCD sensible a los electrones. Así se obtuvieron imágenes que se comentaran en la parte resultados y discusiones.

4.8 Reducción del óxido de grafito

Una vez se ha obtenido el óxido de grafito, se necesita reducirlo para producir el grafeno. Esto se puede realizar mediante sustancias fuertemente reductoras (antioxidantes). Buscando fuertes antioxidantes hay que comprobar que no sean tóxicos, que no sean perjudiciales para el medio ambiente y que tengan la capacidad de reducir sustancias. Así se hizo una lista sacando los más adecuados para las experimentaciones. Los que eligieron en primer lugar fueron la vitamina E, los polifenoles y la vitamina A.

A la espera de la obtención de los productos puros, se realizaron algunas experiencias preliminares y pruebas con productos farmacéuticos que contienen el antioxidante seleccionado para tener una primera idea de la eficacia de cada uno de ellos.

Los productos utilizados y sus composiciones son:

- Ibuprofeno (IB): Neobrufen 600mg granulado efervescente, vía oral
Excipientes: sacarosa, sodio y otros excipientes
- Ácido acetilsalicílico (AA): Aspirina 500mg granulado, $C_9H_8O_4$
Excipientes: Aspartamo (E-951) y otros excipientes
- Heterosidos hidroxiantracénicos (HH): Cáscara sagrada arkocapsulas, rhamnus purshiana D.C., una capsula: 250mg de corteza criomolida de rhamnus purshiana D. C. Con un contenido mínimo de 80% de heterosidos hidroxiantracénicos.
- El ácido del té (TA) contenido en un bolsa de té, ácido tanínico $C_{76}H_{52}O_{46}$
- El ácido láctico (LA), $C_3H_6O_3$

Para cada producto farmacéutico se realizaron diferentes soluciones con el GO a reducir, con concentraciones y tiempos de reducción resumidas en la lista siguiente:

1. GO-B: Go sin reductor, como muestra de referencia.
2. BAA 1-20h: GO reducido con 5mg de aspirina durante 20 horas
Concentración: AA:GO=10:1
3. BAA 1-3j: GO reducido con 5mg de aspirina durante 3 días
Concentración: AA:GO=10:1
4. BAA 2-20h: GO reducido con 10mg de aspirina durante 20 horas
Concentración: AA:GO=20:1
5. BAA 2-3j: GO reducido con 10mg de aspirina durante 3 días



Concentración: AA:GO=20:1

6. BAA 3-20h: GO reducido con 15mg de aspirina durante 20 horas

Concentración: AA:GO=30:1

7. BAA 3-3j: GO reducido con 15mg de aspirina durante 3 días

Concentración: AA:GO=30:1

8. BTA-48h : GO reducido con 2,5mg de aspirina durante 48 horas

Concentración: TA:GO=5:1

9. BTA-4j: GO reducido con 2,5mg de aspirina durante 4 días

Concentración: TA:GO=5:1

10. BHH3-20h: GO reducido con 15mg de heterosidos hidroxiantracénicos durante 20 h. horas

Concentración: HH:GO=30:1

11. BLA-48h: GO reducido con ácido láctico.

Una vez las soluciones hechas se caracterizan mediante la técnica UV-vis. Para cada solución, se obtiene un espectro diferente con picos característicos de los grupos moleculares presentes.

No se realizaron ninguna medida de UV-vis para las soluciones con el ibuprofeno porque no había nada que indicase la reducción había tenido lugar. Tenían un color transparente. Además que es un producto farmacéutico, no valía la pena caracterizar las soluciones con UV-vis.

Después de estas primeras pruebas se hicieron las pruebas con productos puros que dieron mejores resultados. Una búsqueda en la literatura permitió seleccionar y clasificar algunos antioxidantes del más fuerte al menos indicando sus precios. Así de esta lista se decidió hacer pruebas con el ácido salicílico y el ácido cafeico.

Los productos utilizados:

- Ácido salicílico R1, $C_7H_6O_3$
- Ácido cafeico R2, $C_9H_8O_4$

Para cada reductor las soluciones con concentraciones diferentes para estas pruebas son resumidas en la lista siguiente:

1. R1: El reductor ácido salicílico sólo sin el GO
2. R1-1:10-24h: GO reducido con 5mg de ácido salicílico durante 24 horas



Concentración: R1:GO=1:10

3. R1-1:20-24h: GO reducido con 10mg de ácido salicílico durante 24 horas

Concentración: R1:GO=1:20

4. R1-1:30-24h: GO reducido con 15mg de ácido salicílico durante 24 horas

Concentración: R1:GO=1:30

5. R1-1:50-24h: GO reducido con 25mg de ácido salicílico durante 24 horas

Concentración: R1:GO=1:50

6. R2: El reductor ácido cafeico solo sin el GO

7. R2-1:5-24h: GO reducido con 2.5mg de ácido cafeico durante 24 horas

Concentración: R2:GO=1:5

8. R2-1:10-24h: GO reducido con 5mg de ácido cafeico durante 24 horas

Concentración: R2:GO=1:10

9. R2-1:20-24h: GO reducido con 10mg de ácido cafeico durante 24 horas

Concentración: R2:GO=1:20

10. R2-1:30-24h: GO reducido con 15mg de ácido cafeico durante 24 horas

Concentración: R2:GO=1:30

4.9 Espectroscopia por UV-vis

¿Qué es exactamente la caracterización por UV-vis?

La espectroscopia ultravioleta-visible se utiliza para determinar el contenido de una sustancia. En este trabajo se quiere saber si nuestras soluciones contienen solamente el GO (graphene oxide) o si contienen también trazas de grafeno, es decir saber si el GO ha sido reducido o no.

Esta técnica utiliza fotones con longitudes de ondas entre 200nm de la región ultravioleta y 1400nm de la regiones infrarroja incluyendo toda la región visible. La radiación absorbida por las moléculas presentes en las soluciones provoca transiciones electrónicas que van a ser cuantificadas.

Las soluciones pueden ser coloradas, es decir que absorben la luz visible, y el color que tengan depende de las especies presentes.

¿De qué manera se cuantifican las transiciones electrónicas? ¿Cuál es el principio de esta caracterización?

El espectrómetro mide la intensidad de la luz I pasando a través de la muestra y la compara



a la intensidad de esta misma luz I_0 antes de que cruce la muestra. La fracción I/I_0 se llama la transmitancia T y los UV-vis da la absorbancia $A=-\log(T)$, siendo por lo tanto una magnitud adimensional.

Para estas medida, hay que poner las soluciones en células transparentes que se llaman cubetas y que tienen una forma paralelepípedica. Las longitudes de ondas de los picos de absorción son validez para determinar los grupos funcionales de una molécula. A pesar de eso, hay que tener en cuenta que la naturaleza del solvente, el pH de la solución, la temperatura, la presencia de sustancia indiferente pueden influir los espectros. En la parte resultados y discusiones se interpretará los resultados obtenidos con esta técnica.





5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta parte es el corazón de este proyecto ya que permite hacer una reflexión sobre los experimentos hechos. Con los métodos de la parte anterior se caracterizó cada muestra. En esta parte se comentó las curvas obtenidas así como su interpretación. Es importante recordar para una buena comprensión que el grafeno tiene un pico característico a más o menos 290 nm y que el GO tiene uno a 210nm. A partir de esta información se pudieron obtener correlaciones. Sin embargo antes de interpretar las curvas en relación con la reducción del óxido de grafeno, se observó su estructura microscópica al TEM.

4.10 Observación del óxido de grafeno al TEM

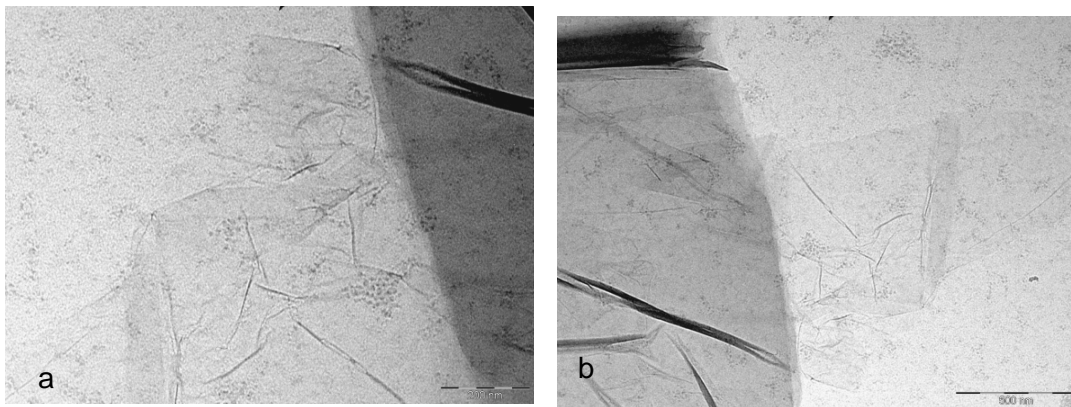


Fig. 5.1: Imagen del grafito oxidado al TEM.

Sobre estas imágenes se distingue bien la estructura de capas apiladas del grafito oxidado. Se sabe que en las zonas más oscuras hay más capas empiladas a pesar de que el microscopio da solo una imagen en 2D. Se nota claramente que hay diferentes zonas con diferentes números de planos apilados y zonas con láminas de monoplanares. Por lo tanto se concluye que la oxidación ha sido realizada de una manera bastante satisfactoria. Se observa capas expandidas pero se ve que la reacción no ha sido total. Una oxidación total sería caracterizada por una imagen sin planos superpuestos, es decir con solo una capa que sería representada con un color muy claro.



Para saber si este comportamiento es homogéneo se analizaron de igual manera otras muestras.

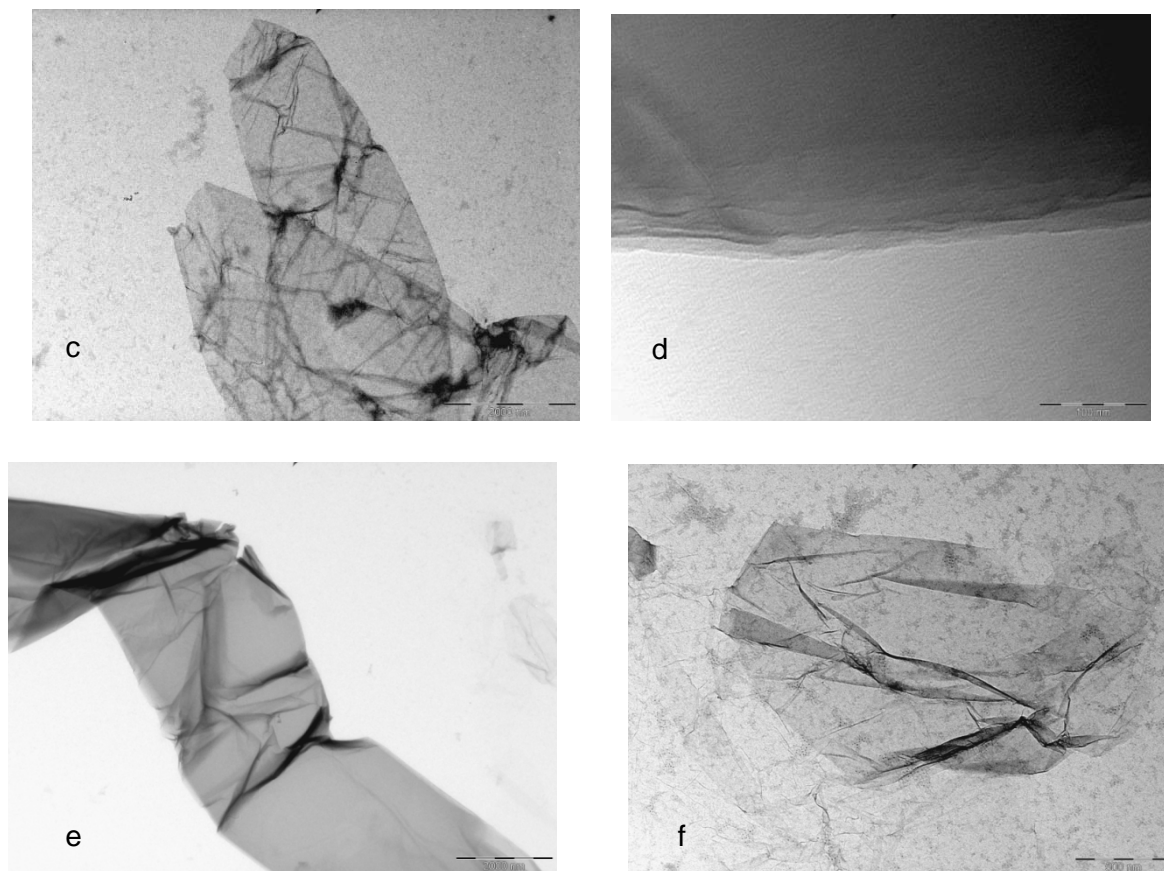


Fig. 5.1: Imagen del óxido de grafeno al TEM.

La imagen d muestra bien las capas apiladas del grafito. Las demás muestran más que las capas intentan expandirse gracias a los grupos funcionales. Así se observa diferentes espesores (diferentes colores) de material en función del número de capas superpuestas. También se observa sobre las imágenes c, e y f capas plegadas debido a su espesor muy fina. Así en estas fotografías hay que intentar interpretar el color oscuro. Puede ser de una lámina plegada o de planos apilados.

Para resumir sobre esta caracterización, la grande ventaja del TEM es que se puede ampliar mucho una imagen para permitirnos observar la exfoliación de las láminas de GO, y aunque nos permite discriminar las láminas exfoliadas con distinto número de capas, la proporción de éstas y el número de capas no se puede determinar de una manera cuantitativa. Para ello se podrían utilizar otras técnicas, no disponibles en el Instituto de investigación.



4.11 Pruebas preliminares de reducción

5.2.1 Oxido de grafeno

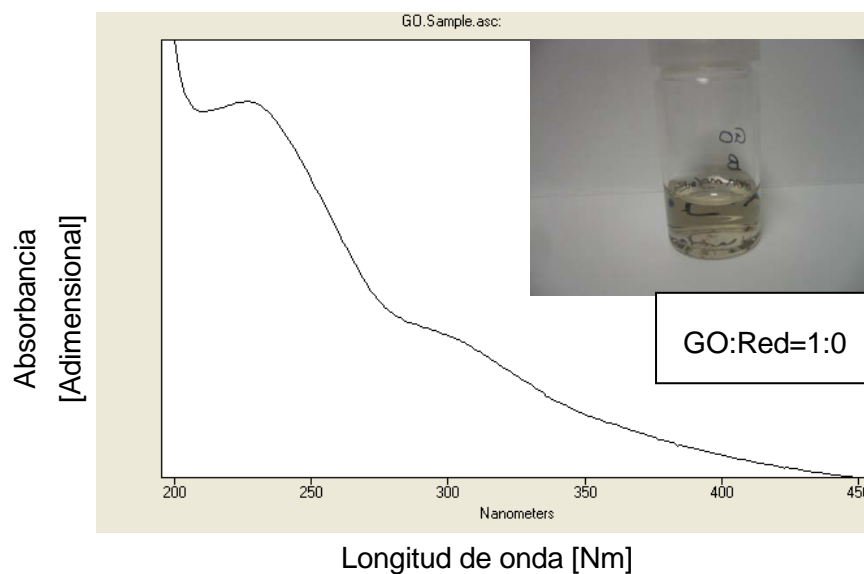
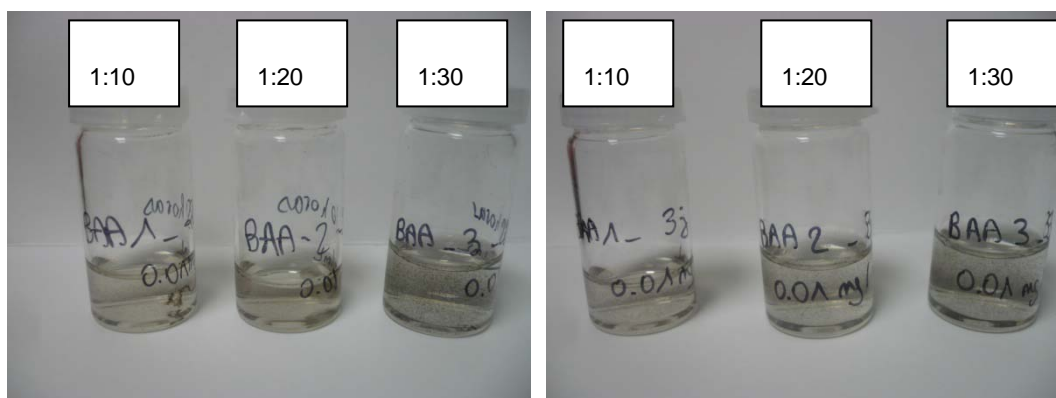


Fig.5.2.1: Espectro del oxido del grafeno sin reductor

Esta curva sirve de referencia y permite saber que el oxido de grafeno tiene un pico característico a más o menos 240 nm y una curvatura a 310nm. A partir de esta curva se hizo las interpretaciones de los siguientes apartados.

5.2.2 Oxido de grafeno con aspirina (ácido acetil-salicílico)



a) GO:Aspirina después 20horas

b) GO:Aspirina después 3dias

Fig. 5.2.2.a: Muestras de GO reducido con aspirina con concentraciones diferentes, durante 20h y 3dias.
Observaciones: El color de la solución se ha vuelto más negra que al principio (la solución de



óxido de grafito presenta una apariencia parda). Este hecho es concluyente de que el óxido de grafito se ha reducido pero no se nota sólo por el cambio de color sino que también por el hecho de que haya aglomerados. Esto puede representar un problema, que será tenido en cuenta a posteriori. Después de tres días no se observa ningún cambio. De todas formas, para saber si la reducción ha sido lugar es importante caracterizar estas soluciones.

Para las medidas de UV-vis se diluyeron las soluciones para obtener curvas claras y evitar saturar la medida. Las diluciones han sido realizadas para todas las medidas de UV-vis en este informe para evitar el ruido sobre los espectros. En efecto la concentración de las soluciones solo cambian la altura de los picos. Su longitud de onda queda igual y es lo que importa para interpretar los análisis de los espectros. También los espectros de este informe de esta caracterización representan la absorbancia en función de la longitud de onda en nanómetros.

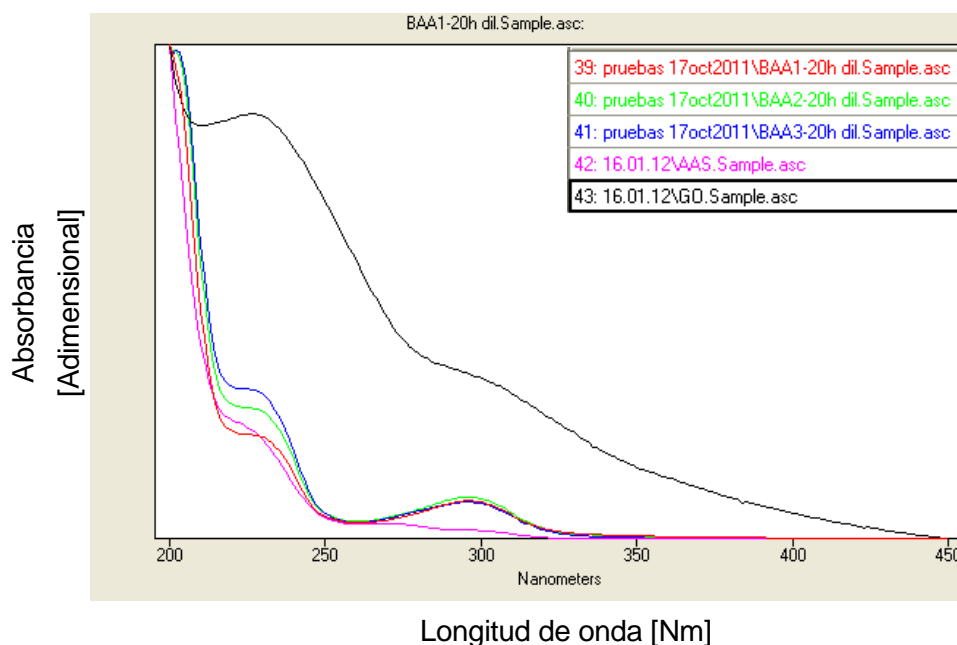


Figura 5.2.2.b: Espectro del grafito oxido reducido con aspirina durante 20 horas.

Aquí, son las curvas del grafito oxido GO que ha reaccionado con la aspirina, de la aspirina sola y del GO solo. La aspirina sola tiene un pico característico a la misma longitud de onda que el GO, a 230nm. A partir de diferentes referencias bibliográficas se sabe que el grafeno tiene un pico característico alrededor de 280nm. Observando estas curvas se nota que después de la reacción del GO con la aspirina, hay la aparición de un pico a 290nm en todos los casos. Además el color de la solución es ligeramente negro con aglomerados. Esto



significa que el GO reducido está presente en la solución.

Podría ser interesante medir la relación de este pico sobre el del GO. Pero el pico del GO se encuentra más o menos a la misma longitud de onda que el del reductor. Además más la concentración en reductor es grande más el pico es alto y eso falla a las conclusiones que se podría hacer con la relación de un pico sobre el otro. El pico del GO es de hecho una superposición con el del reductor, por lo que desafortunadamente en este caso no se pudo hacer las relaciones para saber cuánto se ha reducido el GO.

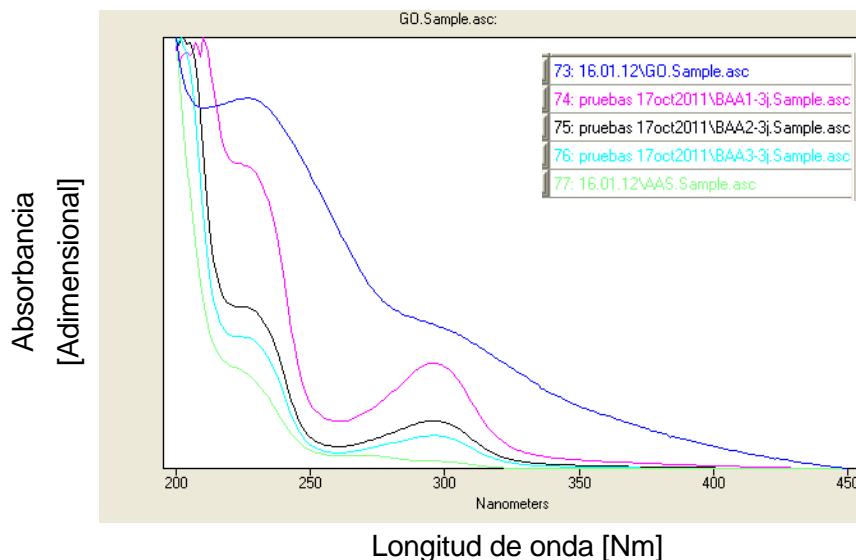


Figura 5.2.2.c: Espectro del grafito oxido reducido con aspirina durante 3 días.

Al cabo de 3 días de reducción (grafico superior) se pueden hacer las mismas conclusiones que durante 20 horas. De nuevo, debido a que no se puede medir la relación de intensidad entre dos picos, no se podrá hacer conclusiones sobre el tiempo óptimo de reducción. Con este grafico no se sabe si el tiempo permite una mejor reducción. Pero mirando las soluciones, no se observa cambio de color. Por lo tanto se concluye que no vale la pena dejar 3 días que la reacción se haga, 20 horas son suficientes. El tiempo no permite una mejor reducción.

5.2.3. Oxido de grafeno con té (ácido tanínico)

En cuanto a las observaciones de estas soluciones se nota un ligero cambio de color hacia el negro. Por lo tanto se puede pensar que el óxido de grafito ha sido un poco reducido. Para asegurarse es necesario realizar una caracterización con los UV-vis aunque también las soluciones tienen aglomerados.



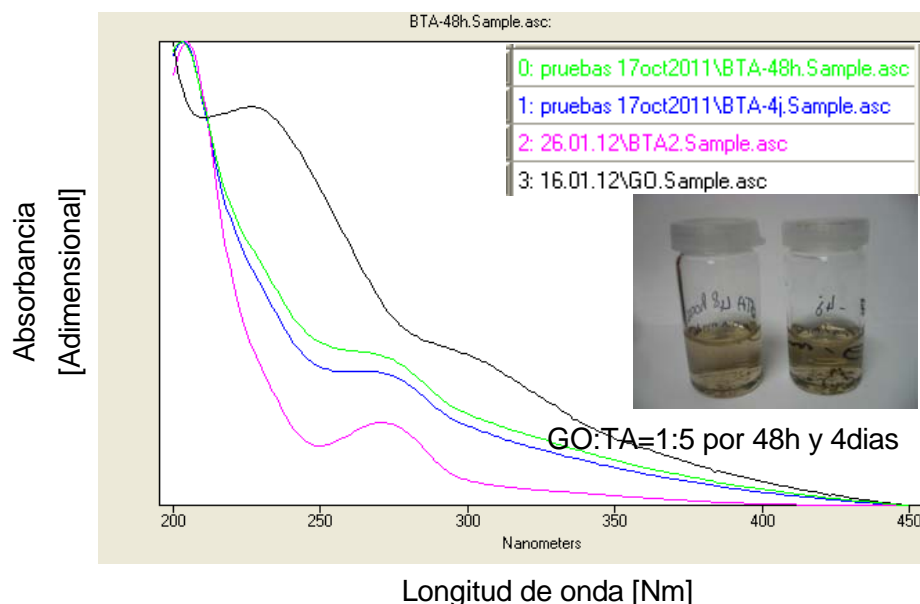


Fig.5.2.3: Espectro del GO reducido con ácido del té durante diferentes tiempos.

Estas curvas representan las pruebas del GO reaccionando con el ácido tanínico (TA). La curva verde después de 48 horas y la azul después de 48 días. En las curvas correspondientes del oxido en presencia del TA, se observa la presencia de un pico a 275nm. Este ultimo pico podría significar que la reducción del oxido de grafeno ha tenido lugar. Pero mirando la curva del reducto solo, se observa un pico a la misma longitud de onda. La ausencia de un nuevo pico permite concluir que el ácido tanínico no permite reducir el GO.

5.2.4 Oxido de grafeno con heterósidos hidraxiantracénicos

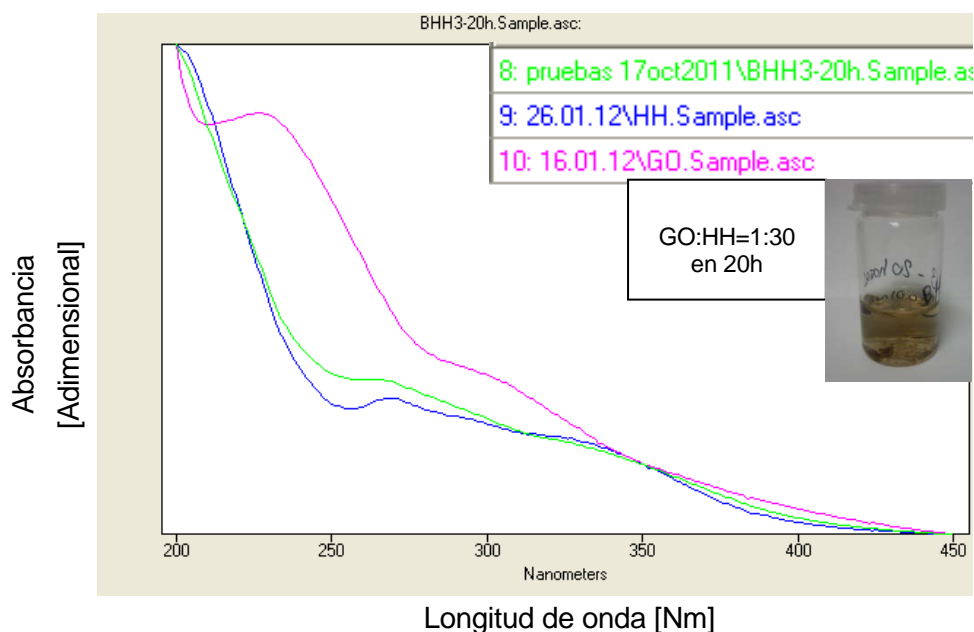


Fig. 5.2.4.: Espectro del grafito oxido reducido con heterósidos hidraxiantracénicos durante 20 horas.



Observaciones: Como para el ácido del té, después del tiempo de permanencia se observa un color marrón y aglomerados. Del mismo modo que anteriormente, el color hace pensar que el grafito ha podido ser reducido y es la razón por la cual se caracteriza la solución con los UV-vis.

La curva verde representa la curva del GO reaccionando con los *heterosidos hidroxiantracénicos (HH)*. Desafortunadamente esta curva es similar a la de antes del GO reducido con el TA, es decir que tiene solo un pico a 260 nm, la misma longitud de onda que la del pico del reductor solo. Entonces con la ausencia de un nuevo pico que sería característico del nuevo material, se puede decir que el HH no permite reducir el GO. Efectivamente, para una buena reducción se tiene que ver un color mucho más negro en la solución.

5.2.5. Oxido de grafeno con ácido láctico

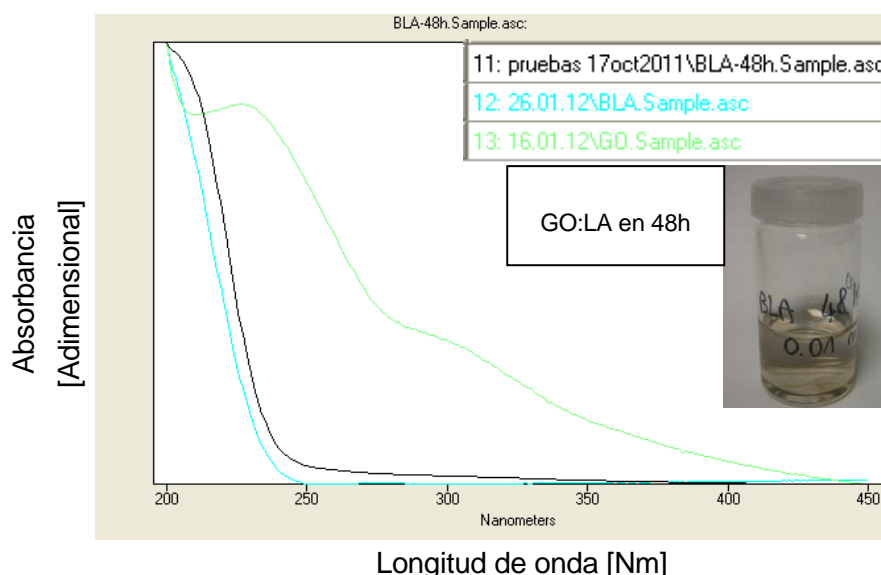


Fig. 2.5.5: Espectro del grafito oxido reducido con ácido láctico

Observaciones: Aquí se observa un color débilmente marrón pero no tanto como las de antes sin embargo la solución no contiene aglomerados. Por si acaso de una hipotética reducción, se realizaron la caracterización con los UV-vis.

La curva negra representa el GO reaccionando con el ácido láctico. Observando su forma está claro que la reducción no ha funcionado. No tiene ningún pico característico por lo que se puede eliminar de los candidatos como reductores del GO.



Los resultados de los experimentos preliminares son recapitulados en la tabla siguiente:

Tabla 5.2: Tabla de los resultados de las primeras pruebas

N	Tipo	C-(GO)*	C-(Red)*	REDUCTOR	$\Lambda 1(\text{nm})$	A1	$\Lambda 2(\text{nm})$	A2	Observaciones
1	GO-B	0.1mg/mL			213	1.2	305	0.5	Sin reductor
2	BAA1-20h	1	10	Aspirina	224	2.57	297	0.99	Se ha un poco reducido
3	BAA1-3j	1	10	Aspirina	224	2.64	296	0.99	Se ha un poco reducido
4	BAA2-20h	1	20	Aspirina	238	2.79	296	1.37	Se ha un poco reducido
5	BAA2-3j	1	20	Aspirina	225	1.27	295	0.41	Se ha un poco reducido
6	BAA3-20h	1	30	Aspirina	224	2.79	295	0.72	Se ha un poco reducido
7	BAA3-3j	1	30	Aspirina	223	0.98	296	0.26	Se ha un poco reducido
8	BTA-48h	1		Ácido tanínico	213	0.35			No aparece el segundo pico, no se ha reducido
9	BTA-4j	1		Ácido del té	213	0.45			No aparece el segundo pico, no se ha reducido
10	BHH3-20h	1	3	Heterósidos hidroxiantracénicos	210	0.6			No aparece el segundo pico, no se ha reducido
11	BLA-48h	1		Ácido láctico	213	1.6			No aparece el segundo pico, no se ha reducido
12	BAA1-20h dil	1	10	Aspirina	230	0.35	296	0.14	Diluido, se ha un poco reducido
13	BAA2-20h dil	1	20	Aspirina	226	0.81	298	0.27	Diluido, se ha un poco reducido
14	BAA3-20h dil	1	30	Aspirina	226	0.95	298	0.24	Diluido, se ha un poco reducido

*Las concentraciones de los productos son relativas a la cantidad de GO inicial,



Mirando los resultados de los UV-vis en la tabla se puede concluir que el único reductor que deja pensar que reduce el GO es la aspirina, es el único con el que se podría medir la relación de la intensidad del pico del grafeno sobre el del GO. Pero por la presencia del pico de la aspirina a la misma longitud de onda que el del GO, no tiene sentido hacer estos cálculos. Sin embargo hay que tener en cuenta que estas pruebas han sido realizadas con productos farmacéuticos que contienen también excipientes.

Para concluir sobre estas primeras experiencias, se entiende que las reducciones con productos farmacéuticos resultan bastante problemáticas. En efecto no solo contienen el antioxidante puro que tiene el papel de reducir el GO sino que también contienen excipientes que pueden influir a la reducción. Estos excipientes pueden ser la causa de otras reacciones o enmascarar los resultados, por ejemplo de UV-vis. Por lo tanto para las siguientes experiencias es importante utilizar productos puros que permitirá entender mejor los resultados conociendo precisamente la composición de nuestras soluciones. Además estas pruebas han mostrado que es difícil reducir el GO. El único antioxidante que da resultados es la aspirina pero formando aglomerados. Así se piensa añadir un surfactante a las soluciones del GO reducido con aspirina que permitirá dispersar el producto. Estas experiencias vienen descritas en el último capítulo del informe.



4.12 5.3 Ensayos con productos puros

5.3.1 El reductor R1: el ácido salicílico



GO:R1/R2=0:1

Fig. 5.3.1.a: Muestras de ácido salicílico en solución

Estas soluciones son las soluciones del reductor R1, el ácido salicílico sin el óxido de grafeno.

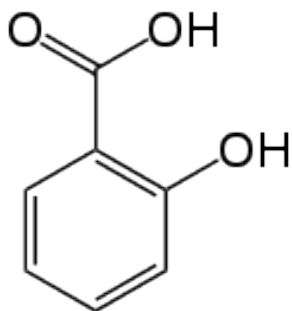
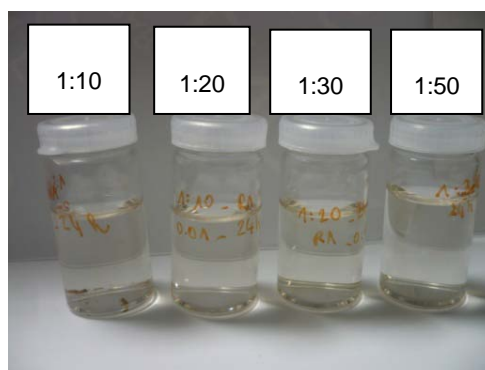


Fig. 5.3.1.b: Fórmula química del ácido salicílico.

Este ácido es un tipo de ácido fenólico y de ácido beta hidroxilado. Es un compuesto parecido al compuesto de la aspirina: el ácido acetilsalicílico. Estudios dicen que tiene mejores resultados para el tratamiento anti-acné. Las frutas y las verduras son fuentes naturales de este ácido. Se usa para productos como champú o crema para tratar la piel por sus propiedades antioxidantes. Teniendo en cuenta sus resultados como antioxidante fue elegido para hacer experimentos, por la imposibilidad de obtener el ácido acetilsalicílico puro.



5.3.2 Óxido de grafeno con ácido salicílico



GO:R1 en 24h

Fig. 5.3.2.a: Muestras de GO reducido con ácido salicílico con concentraciones diferentes durante 24h.

Observaciones: casi no se observa diferencia entre al principio y 24 horas después.

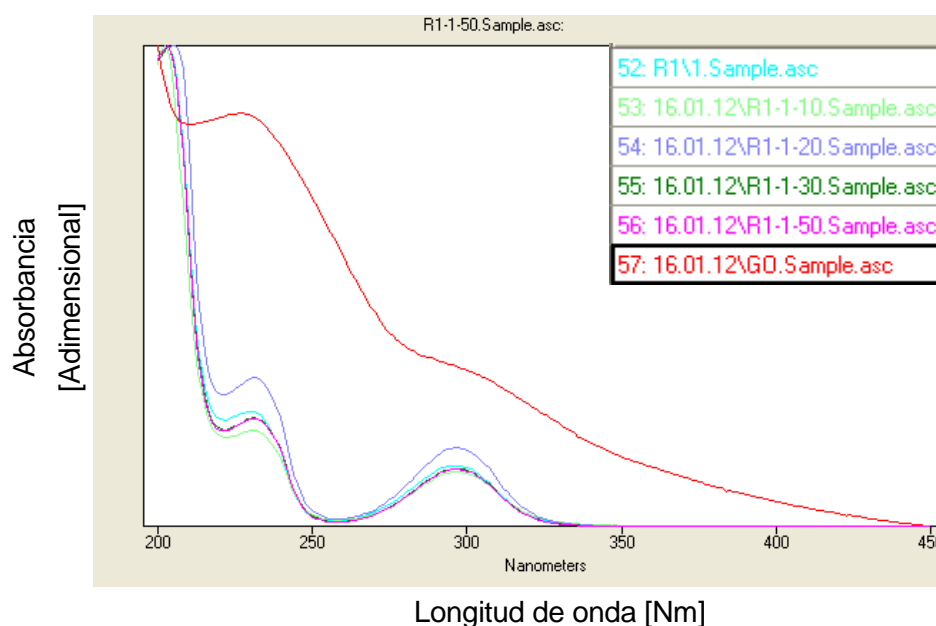


Figura 5.3.2.b: Espectro del grafio oxido con el ácido salicílico durante 24 horas.

La curva roja representa el GO solo y la curva en azul el ácido salicílico solo. La curva característica del reducto ácido salicílico tiene dos picos a las longitud de onda de 230nm y 300nm. Las otras curvas representan las reacciones del GO mezclado con el reductor. Se nota que los picos se encuentran en la misma posición de longitud de onda que la del reductor. Esto significa que el GO no ha sido reducido. No hay la aparición de un nuevo pico característico de otro material. Se concluye que el ácido salicílico no permite reducir el GO.



Además se observó que el ácido acetilsalicílico de la aspirina reduce el GO entonces se concluye que es el grupo acetyl el que favorece positivamente la reducción.

5.3.3 El reductor R2: el ácido cafeico



GO:R1/R2=0:1

Fig. 5.3.3.a: Muestras de ácido cafeico en solución

Estas soluciones son las soluciones del reductor R1, el ácido cafeico sin el óxido de grafeno. Es un compuesto orgánico que tiene como fórmula la siguiente:

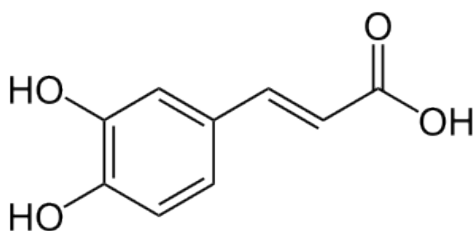


Fig. 5.3.3.b: Fórmula química del ácido cafeico.

Es un compuesto que tiene grupos funcionales fenólico y acrílico. Es un producto que tiene buenos efectos farmacológicos en los estudios. Hay que comentar que a pesar de su nombre, no está relacionado con la cafeína. Desde el punto de vista toxicológico, hoy en día, se han hecho ensayos sólo sobre animales. Todavía no ha sido hecho ensayos clínicos. Sin embargo tiene buenos resultados porque es un buen antioxidante. Gracias a estas propiedades fue elegido para los experimentos.

5.3.4 Oxido de grafeno con ácido cafeico



GO:R2=1:5, 1:10, 1:20, 1:30 por 24h

Fig.5.3.4.a: Muestras de GO reducido con ácido cafeico a concentraciones diferentes durante 24h



Observaciones: casi no se observa diferencia entre al principio y 24 horas después.

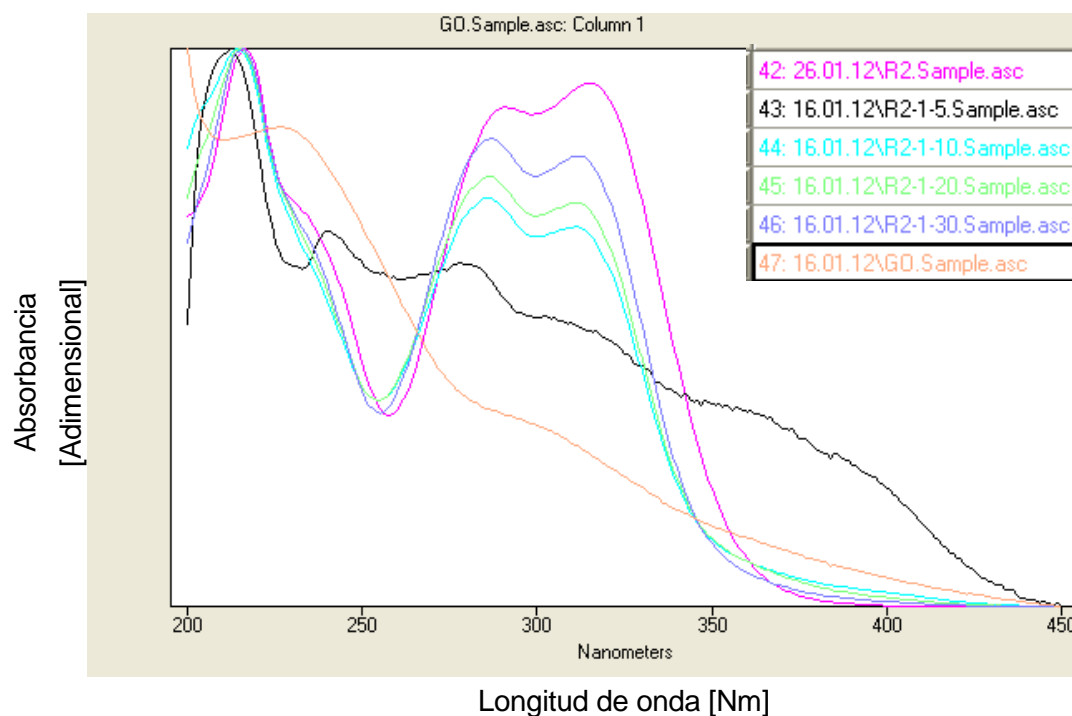


Fig.5.3.4.b: Espectro del grafito oxido con el ácido cafeico durante 24 horas

La curva en verde oscuro es la curva del GO y la curva rosa es la curva del reductor, el ácido cafeico solo. Esta curva tiene tres picos, uno a 220nm, otro a 280nm y por fin uno a 320nm. Las otras curvas que representan las curvas del GO reaccionando con el reductor tienen los mismos picos. No hay aparición de un nuevo pico característico de la formación del GO reducido. Por lo que podemos concluir de nuevo que el ácido cafeico no permite reducir el GO.

Los resultados de los esta segunda tanda de experimentos están resumidos en la tabla 5.3.

Para concluir sobre estas segundas experiencias, ya se elimina de la lista estos dos ácidos, salicílico y cafeico que no consiguen reducir el GO, al menos para tiempos razonables. Recordando los primeros resultados, la aspirina que es el ácido acetilsalicílico permitía reducir el GO. Entonces se concluye que es el grupo acetil que permite reducir bien el GO en la aspirina.



Tabla 5.3: Tabla de los resultados de las segundas experiencias

N	Tipo	C-(GO)*	C-(Red)*	RED	λ_1 (nm)	A2	λ_2 (nm)	A2	λ_3 (nm)	A3	Observaciones
1	R1		2.5mg/mL	Salicylic acid			231	0.69	297	0.37	Tres picos
2	R1-1:10-24h	1	10	Salicylic acid			231	1.08	298	0.59	Mismos picos, no se ha reducido
3	R1-1:20-24h	1	20	Salicylic acid			231	2.89	298	2.26	Mismos picos, no se ha reducido
4	R1-1:30-24h	1	30	Salicylic acid			231	2.95	298	2.77	Mismos picos, no se ha reducido
5	R1-1:50-24h	1	50	Salicylic acid			231	2.85	298	2.15	Mismos picos, no se ha reducido
6	R2		2.5mg/mL	Caffeic acid	218	3.70	285	2.8	321	2.68	Un pico y una meseta
7	R2-1:5-24h	1	5	Caffeic acid	218	1.23	285	1.11	321	0.99	Mismos picos, no se ha reducido
8	R2-1:10-24h	1	10	Caffeic acid	217	3.26	285	2.73	321	2.61	Mismos picos, no se ha reducido
9	R2-1:20-24h	1	20	Caffeic acid	219	3.83	285	2.83	321	2.71	Mismos picos, no se ha reducido
10	R2-1:30-24h	1	30	Caffeic acid	219	4.22	285	2.89	321	2.77	Mismos picos, no se ha reducido

*Las concentraciones de los productos son relativas a la cantidad de GO inicial,

Para continuar se puede pensar que sería más eficiente utilizar un antioxidante que reduzca adecuadamente el óxido de grafeno utilizando un surfactante para evitar la aglomeración final del producto.

Comprobando la literatura se encuentra que la vitamina C permite la reducción del GO. No obstante aunque no da un grafeno puro por lo menos consigue la reducción del GO en tiempos razonables.

Por lo tanto, para las experiencias con el objetivo de obtener una adecuada dispersión del grafeno una vez reducido, se tenían que elegir antioxidantes que dieran resultados adecuados por lo que se eligieron los siguientes dos antioxidantes:



-La vitamina C: efectivamente, leyendo informes de otras investigaciones, permite reducir el GO pero formando aglomerados. Entonces podría ser útil comprobar el reto de esta reducción haciéndola y añadiendo un surfactante.

-La aspirina: ya que a partir de las pruebas preliminares se obtuvo que consigue reducir el GO aunque produciendo aglomerados. Así con este también se puede intentar añadir surfactante para evitar aglomerados.

4.13 Dispersión del óxido de grafeno con surfactantes

En esta tercera serie de experiencias, se realizarán los experimentos utilizando las conclusiones de las dos primeras partes. Es decir que hay que:

-Hacer de nuevo una solución con aspirina y añadir un surfactante y ver los cambios en los resultados.

-Comprobar la reducción de del GO con la vitamina C intentando añadir surfactantes.

-Intentar con un nuevo antioxidante que tiene un buen poder de reducción: el ácido cítrico

Los nuevos productos que se gastaron en esta parte son:

Surfactantes: -PEG: Polietileno glicol, $M_w=1400-1600$, $HO(C_2H_4O)_nH$

-PSS: Polysodium 4-styrenesulfonate, average $M_w=70,000$, powder

Antioxidantes: - VIT C: L(+) Ascorbic Acid, reagent grade, ASC, 150, $C_6H_8O_6$,

$M=176,13$

-R3: Citric Acid anhydrous, extra pure, Ph Eur, BO, USP, $C_6H_8O_7$,

$M=192,13$

Antioxidantes ya utilizado: - AA: Ácido acetilsalicílico (AA): Aspirina 500mg
granulado, $C_9H_8O_4$, excipientes: Aspartamo (E-951) y otros excipientes

Para cada reductor se realizaron diferentes soluciones con concentraciones diferentes y dispersando con surfactantes, que son resumidos en la lista siguiente:



1. GO
2. VIT C
3. AA
4. R3
5. PEG
6. PSS
7. GO+PEG=1:10
8. GO+PSS=1:10
9. GO+PEG:VIT C=1:10:20
10. GO+PSS:VIT C=1:10:20
11. GO+PEG:AA=1:10:20
12. GO+PSS:AA=1:10:20
13. GO+PEG:R3=1:10:20
14. GO+PSS:R3=1:10:20

5.4.1 Oxido de grafeno con vitamina C dispersado con PEG

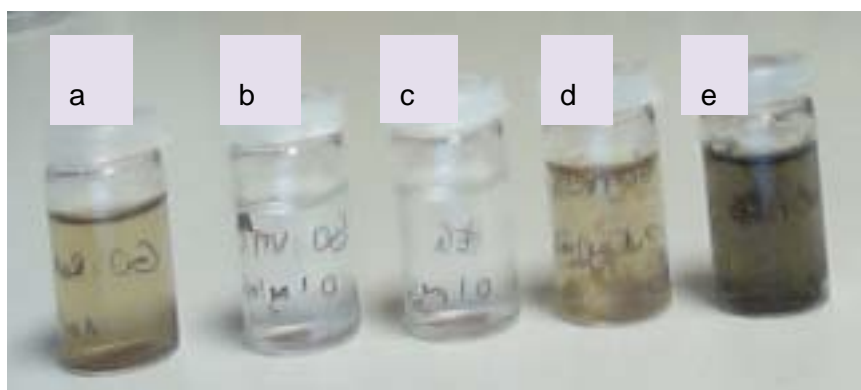


Fig. 5.4.1.a: Muestras de GO reducido con vitamina C dispersado con PEG

- a. El GO solo
- b. La vitamina C sola
- c. El PEG
- d. El GO con el PEG
- e. El GO con el PEG mezclado a la vitamina C

Primero se observa que el PEG no permite dispersar el GO. La solución “d” contiene aglomerados. Entonces el PEG no es un surfactante adecuado para dispersar el grafeno oxido. Entonces se entiende porque en la solución “e” no hay una mayor dispersión del GO con la vitamina C que sea, con o sin, el PEG.



Sin embargo se observa un cambio de color de la solución “a” a la solución “e” del marrón a aglomerados negros. Esto significa que el GO ha sido bien reducido pero sin evitar formar aglomerados y que éstos se han producido ya con anterioridad en el GO.

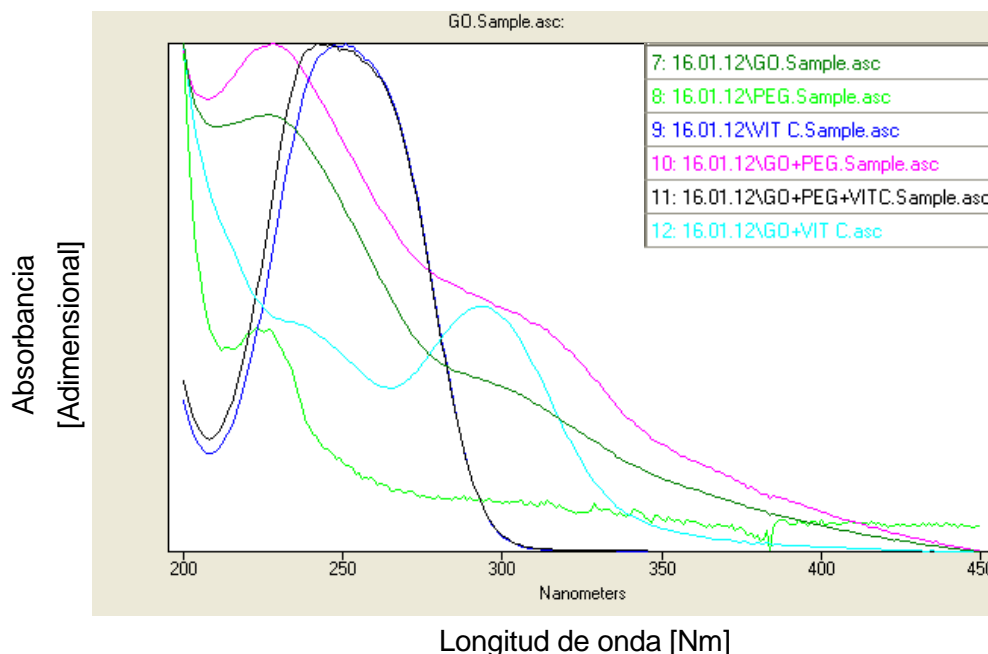


Fig. 5.4.1b: Espectro del grafito oxido con vitamina C y PEG durante 24 horas

En estas curvas se observa que el reductor VIT C da un pico a 250 nm y el surfactante da un pico a 230 nm como el GO. La curva del GO con la VIT C presenta dos picos, uno a 240 nm y otro a 295 nm. No hay otros picos en esta curva y esto significa que el pico a 295 nm corresponde al oxido reducido. Tambien se puede decir que este ultimo pico del GO desaparece y aparece otro a longitudes de onda menores cuando esta reducido con la vitamina C. Esto permite decir que la reduccion ha tenido lugar con la vitamina C como lo dijo la literatura.

La curva del GO y PEG presenta picos acumulados de los dos componentes, pero una vez la VIT C añadida, la curva es muy similar a la de la VIT C sola (pico a 250nm), con una pequeña diferencia en la forma del pico. El nuevo pico de la solución final esta formado del pico a 250 nm y de un ombro a 240 nm. Debido al color negro de la solución, se piensa que el material obtenido tiene un pico caracteristico a esta misma longitud de onda que seria el GO reducido.



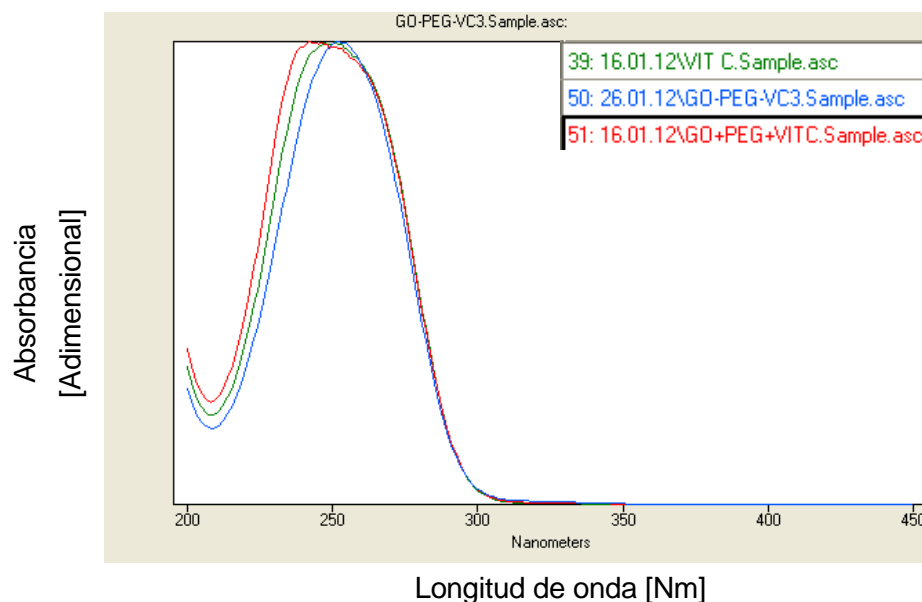


Fig.5.4.1.c: Espectro del grafito oxido con vitamina C y PEG durante 24 horas y un mes

Despues de un mes, se hicieron nuevas medidas de UV-visy se obtuvo una nueva curva del GO reducido con vitamina C y utilizando el PEG como surfactante. La nueva curva en azul ha sido realizado despues de un mes mientras que la roja fue hechas depues 24 horas. Despues de un mes la curva da un pico desplazado hacia la derecha. Se comenta que dejar mas tiempo que la reduccion se haga, se obtiene una mayor reduccion. El pico de la curva azul que es un pico a una longitud de onda diferente del pico rojo es caracteristico de un nuevo material diferente del de la curva roja. Seguramente este nuevo material tiene una estructura diferente con menos grupos funcionales que compruebe que hay una mayor reduccion. Aunque la diferencia no sea grande para un mes, se nota un cambio.

5.4.2 Oxido de grafeno con aspirina dispersado con el PEG

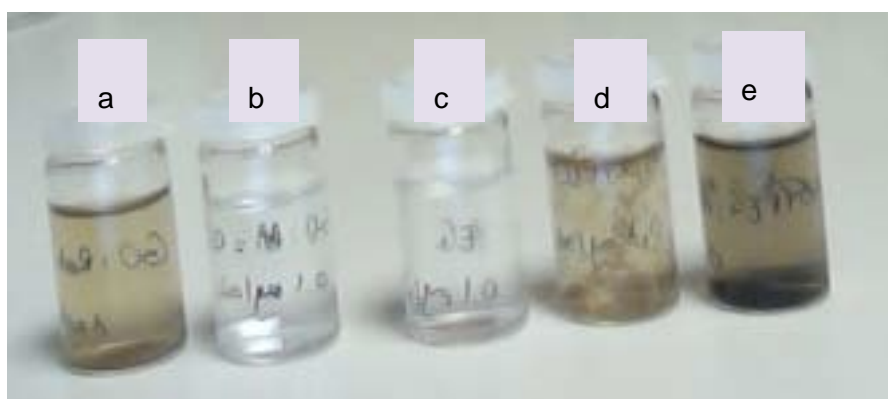


Fig. 5.4.2.a: Muestras de GO reducido con aspirina dispersado con PEG

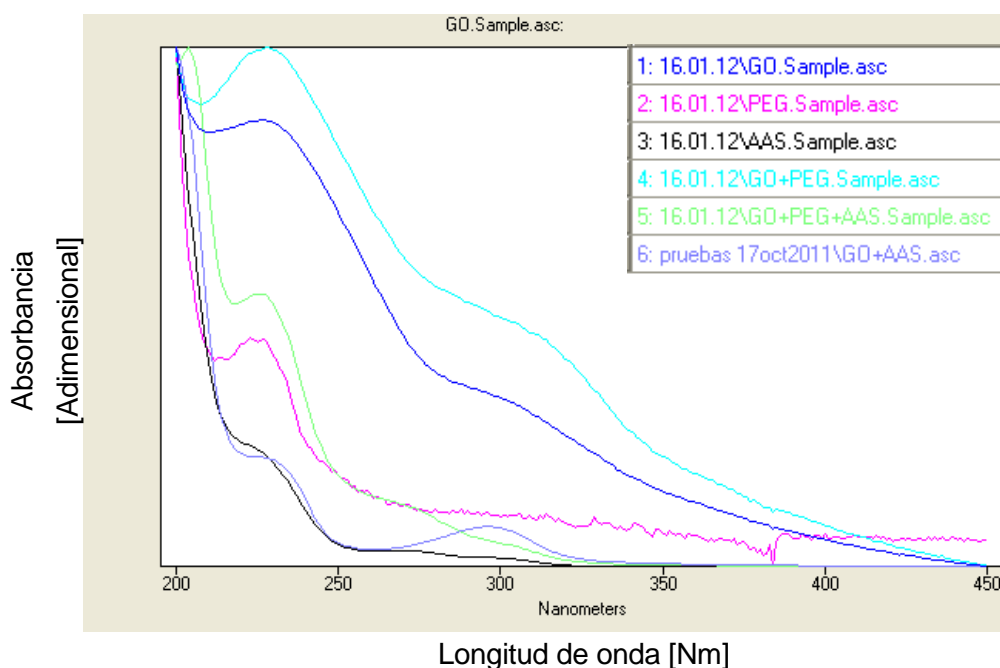


Fig. 5.4.2.a (cont):

- a. El GO solo
- b. La aspirina sola
- c. El PEG
- d. El GO con el PEG
- e. El GO con el PEG mezclado a la aspirina

Aquí se hace casi las mismas observaciones que antes diciendo que el PEG no es un buen surfactante. Si se compara las dos soluciones “e”, se observa un color mas homogeneizada con la aspirina con menos aglomerados que la solución con la vitamina C. Aunque esta observación ha sido hecha a simple hay diferencias cualitativas. Parece que en este caso el PEG da mejor resultados aunque no son suficientes para una completa dispersión. Como en las primeras pruebas se encuentra de nuevo un solución negrita, imagen “e” que recuerda que la reducción del GO se consigue efectivamente con la aspirina.

El ácido acetilsalicílico (aspirina) da un pico a 230 nm y la reducción del oxido de grafeno se ve en la curva del GO+AAS, donde hay un pico a 230nm y otro a 294 nm. Como antes, el ultimo pico del GO desaparece y aparece otro a longitudes de onda menores, característico del grafeno oxido reducido. Esto permite decir que la reducción ha funcionado.

*Fig. 5.4.2b: Espectro del grafito oxido con aspirina y PEG*

Además se observa el mismo comportamiento que antes es decir que, cuando se hace la reducción del GO con AAS en presencia del PEG, la curva presenta un pico a 230 nm y un pequeño hombro a 270 nm. Debido al color negro de la solución, se puede decir que el pico 270nm corresponde al material reducido que tiene una estructura distinta del material obtenido sin PEG. Sin embargo mirando las soluciones no se pudo solucionar el problema de los aglomerados. Mientras que el PEG no afecta a la reducción, tampoco mejora la dispersión.

5.4.3 Óxido de grafeno con vitamina C dispersado con PSS

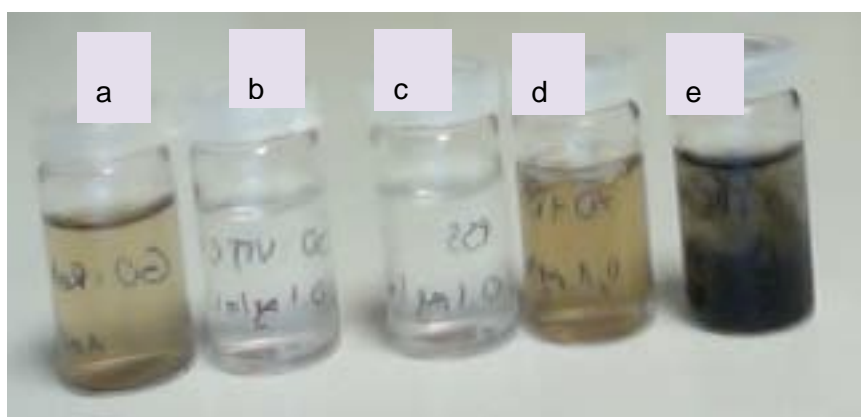


Fig. 5.4.3.a: Muestras de GO reducido con vitamina C dispersado con PSS

- a. El GO solo
- b. La vitamina C sola
- c. El PSS
- d. El GO con el PSS
- e. El GO con el PSS mezclado a la vitamina C

Primero observando la solución “d” el PSS permite una mejor dispersión del GO que el PEG. A simple vista no se observan aglomerados. Entonces es lógico pensar una mejor dispersión también con el PSS y el reductor. La solución con GO, PSS y la vitamina C tiene menos aglomerados que la solución con GO, PEG y la vitamina C. La solución final da un color negro bastante oscuro sin aglomerados o muy pequeños. Entonces el PSS es un mejor surfactante que el PEG es este caso.



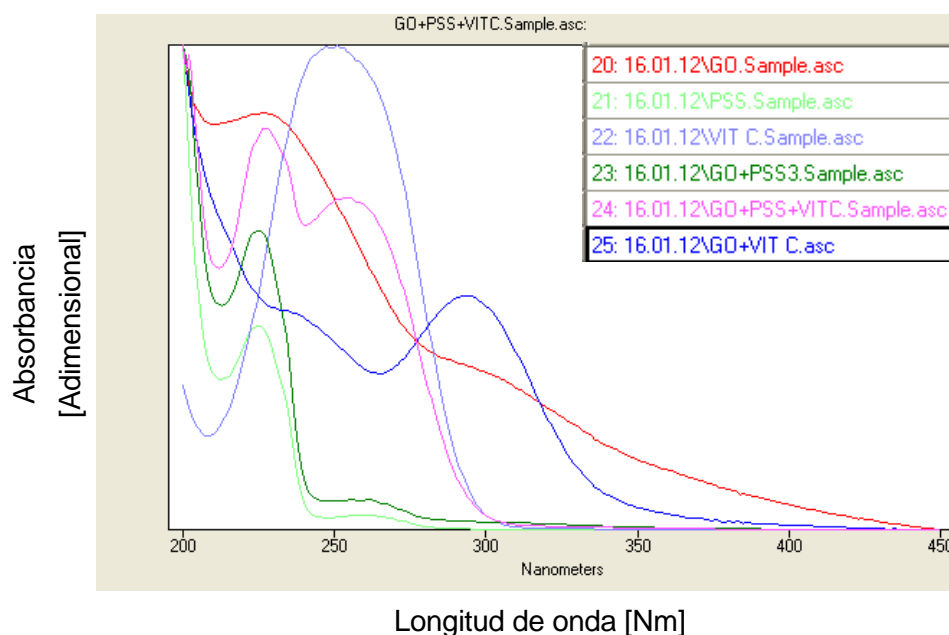


Figura 5.4.3.b: Espectro del óxido de grafeno con vitamina C y PSS

Ya se sabe que la vitamina C reduce el GO. Ahora se quiere ver cómo reacciona el material reducido con el surfactante el PSS.

En estas curvas se nota que GO y PSS dan un pico a 230 nm. Y la vitamina C da un pico a 250 nm. Cuando la reducción con VIT C se hace en la presencia de PSS, la curva presenta dos picos, uno a 230 y otro a 265 nm. El primer pico es debido al GO y al PSS. El último pico del GO desaparece y aparece otro a longitudes de onda menores, característico del grafeno óxido reducido. El color negro de la solución es indicativo que la reducción se lleva a cabo, porque se puede suponer que el pico a 265 nm es el pico del nuevo material obtenido con VIT C en la presencia del PSS. Así el PSS no afecta significativamente a la reducción y permite además una cierta dispersión del material.

Pero obviamente el material obtenido a través de la reducción con la VIT C en la presencia del PSS tiene una estructura propia y propiedades distintas del grafeno producido con solo VIT C. De hecho están algunos grupos funcionales enganchados entre las capas que afectan sus propiedades como su alta conductividad. Entonces podría ser útil ahora investigar sobre las aplicaciones que podría tener este material producido.



5.4.4 Oxido de grafeno con aspirina dispersado con el PSS

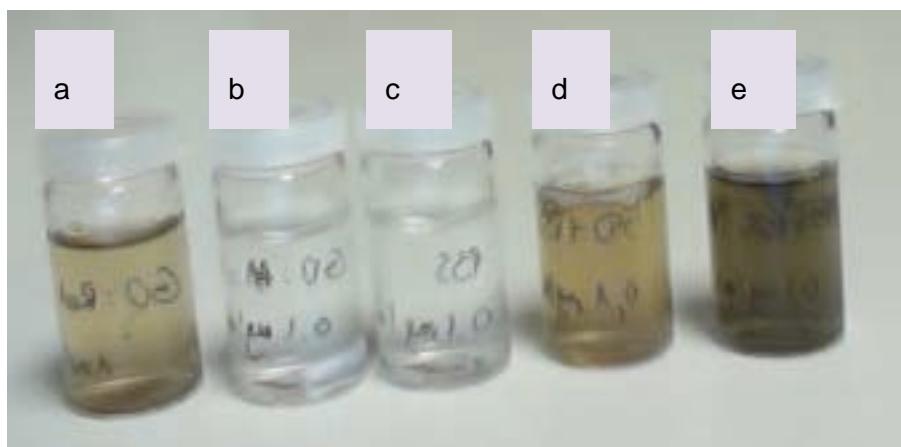


Fig. 5.4.4.a: Muestras de GO reducido con aspirina dispersado con PSS

- a. El GO solo
- b. La aspirina sola
- c. El PSS
- d. El GO con el PSS
- e. El GO con el PSS mezclado a la aspirina

Aquí se puede hacer casi las mismas observaciones que antes diciendo que el PSS es un surfactante mejor que el PEG. Si se compara las dos últimas soluciones “e” hay un color más oscuro con la vitamina C que con la aspirina. Esto puede significar que la vitamina C reduce más el GO que la aspirina. Sin embargo se observa mas aglomerados en este caso que en el caso de la vitamina C. El PSS permite una mejor dispersión del GO con ViT C que con aspirina. Se recuerda que esta observación ha sido hecha mirando las soluciones a simple vista, aunque no se puede apreciar tan bien a partir de las imágenes.



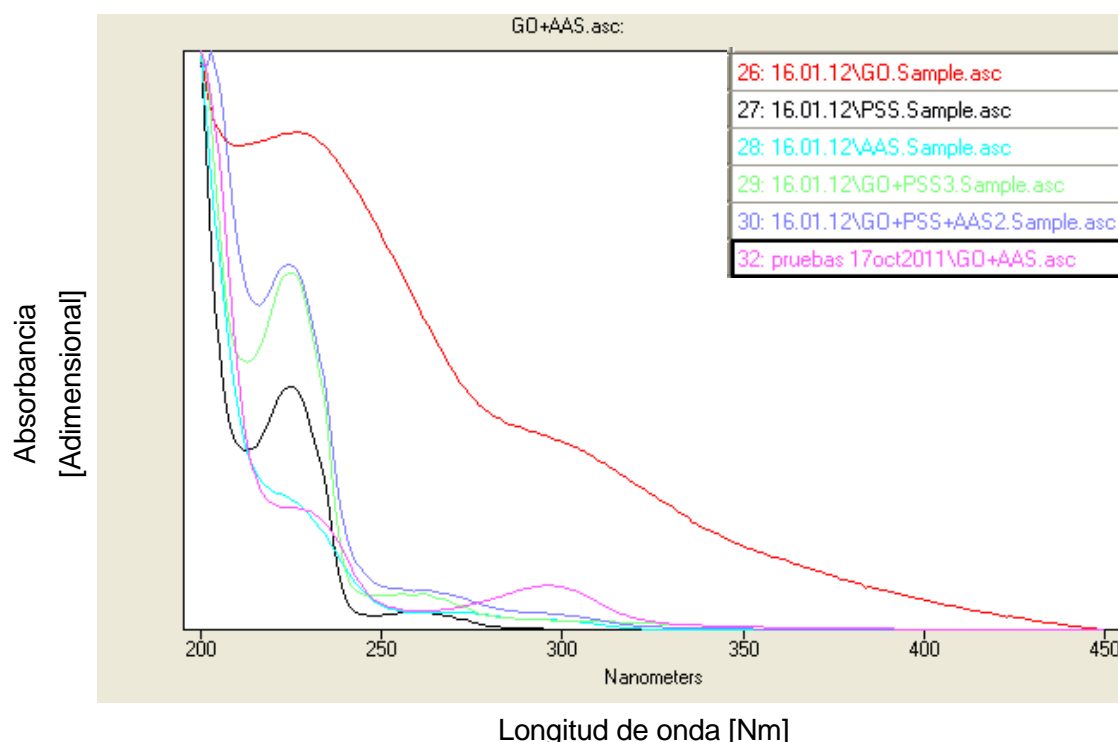


Fig. 5.4.4.b: Espectro del óxido de grafeno con aspirina y PSS

Como antes, en estas curvas se nota que GO y PSS dan un pico a 230 nm. Además la reducción con aspirina en presencia de PSS dan dos picos, uno a 230 y otro a 265 nm. El primer pico es debido al GO y al PSS. el último pico del GO desaparece y aparece otro a longitudes de onda menores, característico del grafeno oxido reducido. El color negro de la solución dice que la reducción fue realizada, entonces, el pico a 265 nm es el pico del nuevo material obtenido con aspirina en la presencia del PSS. Así el PSS no afecta la reducción y permite una cierta dispersión del material. La diferencia entre las intensidades de los picos del PSS se encuentra también en la curva del GO reducido con la aspirina en presencia de PSS. Entonces la reacción de reducción con la aspirina no ha funcionado tan bien como con la vitamina C.

Como antes el material producido tiene una estructura propia y propiedades propias. Así se podría seguir investigaciones buscando aplicaciones a este nuevo material.

Podría ser interesante medir la relación del pico característico del GO sobre el primer pico del GO. En cuanto mayor sea esta relación más ha sido reducido el GO. Sin embargo en nuestro caso se nota que la aspirina da un pico a la misma longitud de onda que el pico característico del GO. Por eso, hacer estas relaciones aquí no sería correctas.



En conclusión de estos experimentos, la solución que da mejor resultado, es decir una solución homogénea y oscura sin aglomerados y con un pico característico del GO es el GO reducido con VIT C y dispersado con PSS. Se concluye también que la vitamina C reduce más el GO que la aspirina aunque los dos lo reducen. Y por ultimo el PSS dispersa más el GO que el PEG.

5.4.5 Oxido de grafeno con ácido cítrico dispersado con PEG y PSS

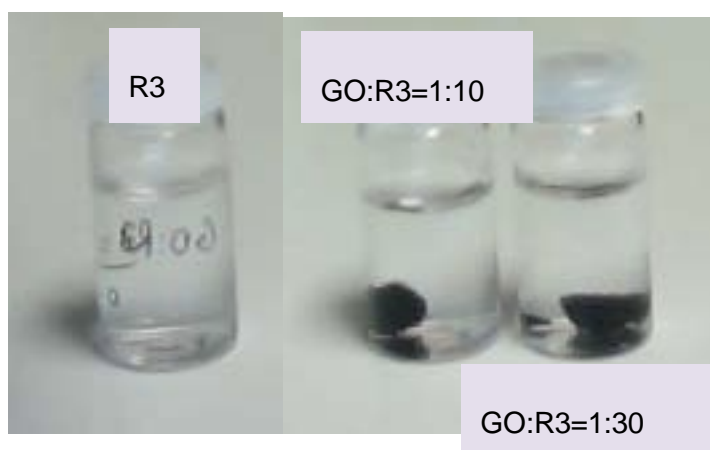


Fig. 5.4.5.a: Muestras de GO reducido con ácido cítrico

Observaciones: Se puede mirar la reacción del GO con el ácido cítrico después de un mes con diferentes concentraciones. Todo el material se ha aglomerado pero su color negro permite pensar que la reducción tuvo lugar. Entonces con posteriori a estos resultados se realizaron las soluciones de R3 con surfactantes, primero con el PEG y luego con el PSS.

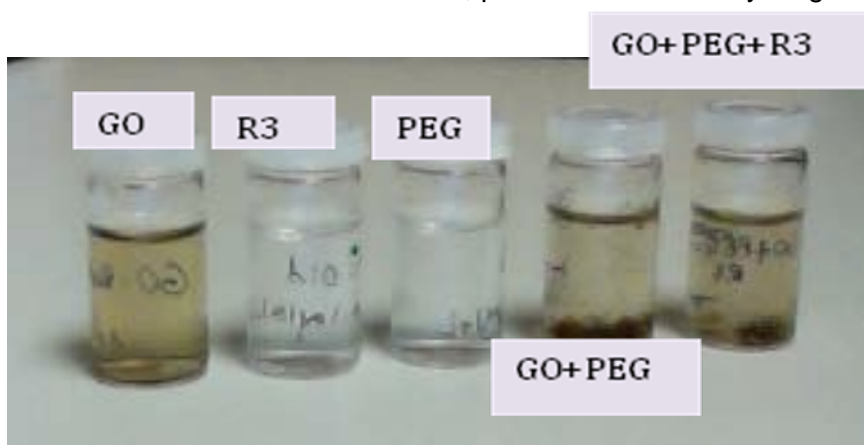


Fig. 5.4.5.b: Muestras de GO reducido con ácido cítrico dispersado con PEG

Observaciones: Se observó como se suponía aglomerados en la solución final ya que el PEG no permite la dispersión del GO. Además se obtiene un color marrón distinto del negro que deja pensar que la reducción no tuvo lugar al final.



Haciendo las medidas por UV-vis se obtuvieron las curvas siguientes:

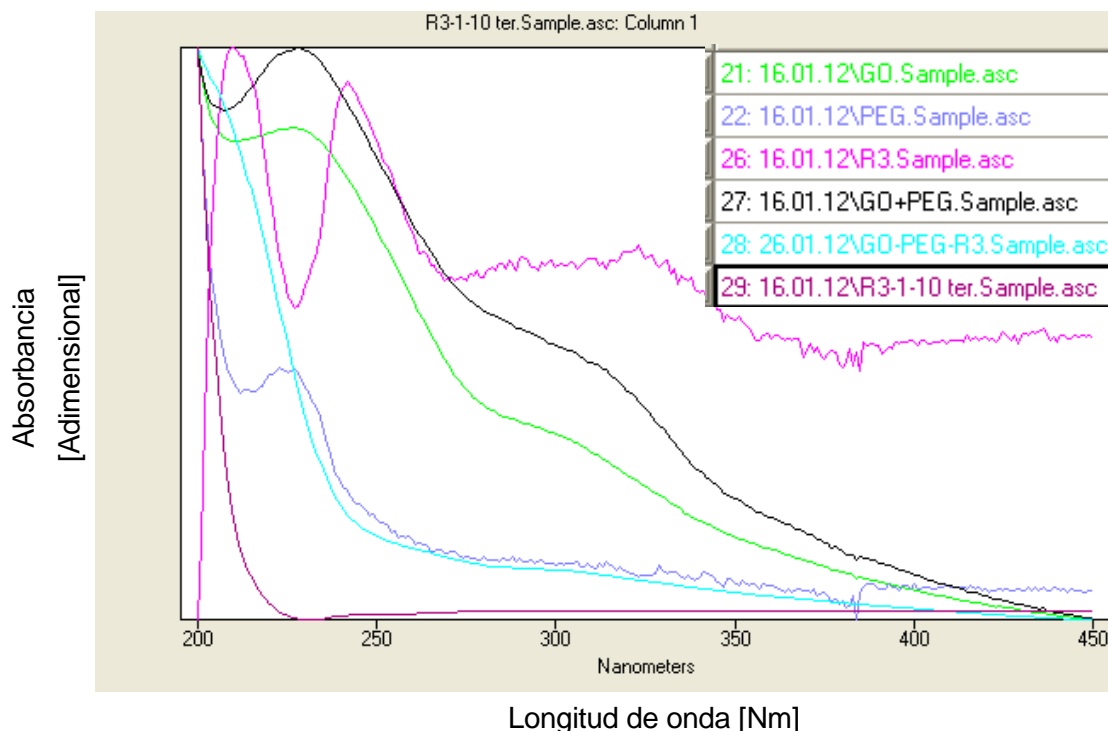


Fig 5.4.5.c: Espectro del grafito oxido con ácido cítrico y PEG.

La curva característica del ácido cítrico en rosa tiene dos picos característico, uno a 210nm y otro 240nm. Ahora bien, mirando los resultados de UV-vis la curva del GO reducido con el R3 no da ningún pico. Así parecería que el GO no se reduce con ácido cítrico a pesar de un color negro. Además la curva de la reacción del GO con el R3 y el PEG como surfactante da una curva similar sin pico. Así como lo inducían las soluciones, aquí tampoco el GO no se reduce.

En cuanto a la utilización del PSS como surfactante se obtuvieron las soluciones y curvas siguientes:

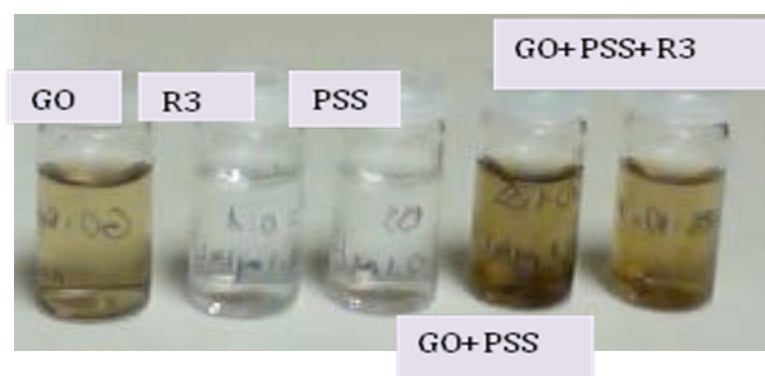


Fig. 5.4.5.d: Muestras de GO reducido con ácido cítrico dispersado con PSS

Observaciones: Como antes el PSS permite la dispersión del GO ya que no se observa muchos aglomerados en la solución. Sin embargo el color marrón es significativo de la ausencia de una reducción.

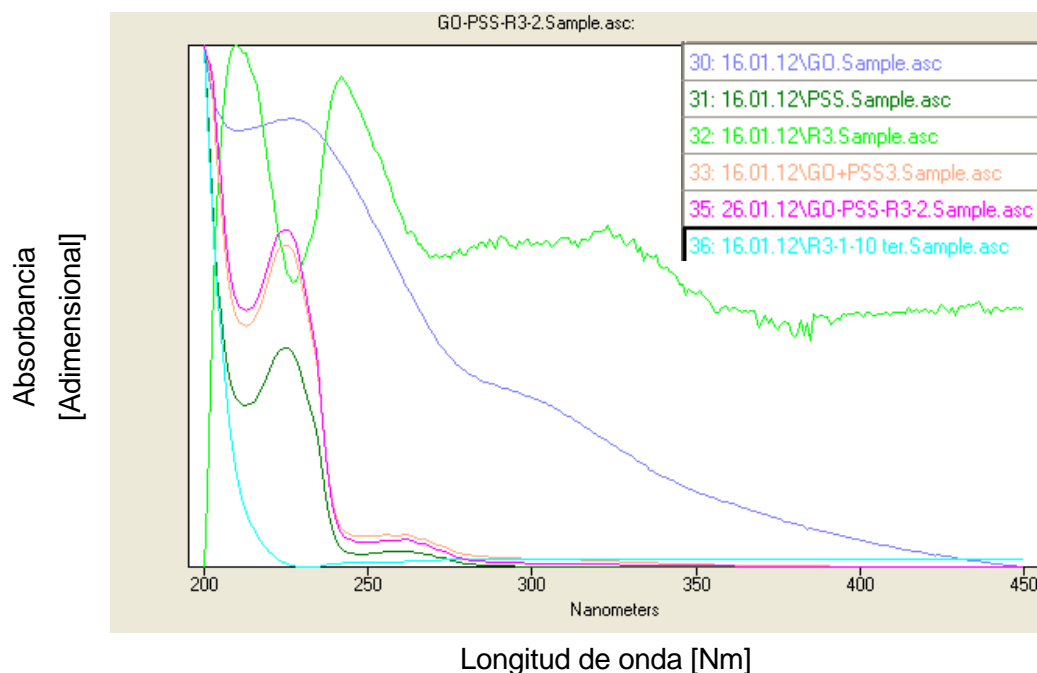


Fig. 5.4.5.e: Espectro del grafito oxido con ácido cítrico y PSS.

Ya se sabe que sin surfactante el GO reducido con el ácido cítrico no da ningún pico. Ahora mirando la curva del GO reducido con el mismo reductor utilizando el PSS se observa dos picos, uno a 220nm y otro a 265nm. Sin embargo estos picos son exactamente los mismos que los que se encontraron en la curva del PSS o del GO con PSS. Con la ausencia de un nuevo pico y el color de la solución se puede decir que el ácido cítrico no permite la reducción.



6. Presupuesto e impacto ambiental

6.1 Presupuesto

En este apartado se va a evaluar el coste de la unidad de fabricación del grafeno mediante el método desarrollado. En particular, se ha seleccionado el procedimiento optimizado de oxidación mediante el método Hummers modificado y su posterior reducción con vitamina C sin la utilización de surfactantes. Se considerará el coste por unidad de fabricación a partir de 2 g de grafito.

Para el cálculo de coste de fabricación de un producto partiendo del coste horario de fabricación se tienen en cuenta los siguientes datos en general:

COSTE DEL PRODUCTO: $C_{mp} + C_f + G_c + G_t + G_i$

C_{mp} : coste de la materia prima o elementos incorporables relacionados directamente con el producto

C_f : costes de fabricación

G_c : Gastos comerciales asignables

G_t : Gastos transporte asignables

G_i : Gastos indirectos asignables

Sin embargo, al tratarse de producción a nivel de laboratorio, sólo se van a considerar los costes de materiales primas, fabricación e indirectos, es decir, C_{mp} , C_f y G_i

a) Costes de materia prima (C_{mp})

Se ha tomado como referencia los costes de las materias primas suministradas durante 2011 por Levantina de Laboratorios o Alfa Aesar (suministradores habituales del Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia).

b) Coste de fabricación

El coste de fabricación se obtiene a partir del coste de la Mano de Obra Directa (MOD) y los Gastos de fabricación atribuibles al tiempo de proceso asignado a cada una de los procesos o etapas de fabricación.



c) Costes indirectos

Como costes no asociados directamente al proceso productivo, se va a considerar los costes indirectos de la Universidad Politécnica de Valencia en el año 2011, que normalmente vienen aplicados a proyectos de investigación.

6.1.1 Determinación del coste de materias primas

A continuación se desglosan las materias primas necesarias para la fabricación grafeno por el método indicado. Se indica el coste de venta y el coste por unidad de fabricación.

Cuadro de precio de materias primas

Materia Prima	Coste envase	Volumen o masa envase	Coste unitario (€/ml o €/g)	Vol (ml) o masa (g) Ud. Fabricación	Coste Ud. de fabricación (€)
Grafito	56,60	1000	0,0566	2	0,1132
Ácido Sulfúrico (50%)	35,00	1000	0,035	50	1,75
Ácido clorhídrico (35%)	18,20	1000	0,0182	20	0,364
Permanganato de Potasio	14,20	500	0,0284	6	0,1704
Peróxido de hidrógeno (35%)	20,60	500	0,0412	50	2,06
Vitamina C	51,80	500	0,1036	40	4,144
TOTAL					8,6016

Por lo que el coste total en materias primas será de 8,60 €



6.1.2 Determinación del coste de fabricación

Mano de obra directa

Los costes de mano a identificar como mano de obra directa son los de fabricación directamente relacionada con el proceso productivo, lo que habitualmente se entiende como el coste hombre-máquina. Se han incluido todas las etapas del proceso de fabricación y se han descontado los tiempos en los que no es necesario un control directo por parte del técnico (por ejemplo durante la reducción), con arreglo al siguiente esquema:

Preparación:	1 h
Oxidación el grafito:	2 h
Filtración y limpieza:	2 h
Reducción (preparación):	1 h
Filtración y limpieza:	1 h
Total :	7 h

Tipo contrato	Coste anual (€)	Coste horario (€/h.)	Tiempo unidad de Fabricación (h)	Coste unidad de fabricación (€)
Técnico medio	22590,10	13,70	7	95,90
TOTAL				95,90



6.1.3 Costes indirectos

Los costes indirectos se calculan de modo general como un porcentaje de los costes directos asociados a una determinada tarea o proceso. El porcentaje de costes indirectos correspondientes de la Universidad Politécnica de Valencia para el año 2011 fue del 117,05%.

6.1.4 Coste total

Costes directos

	Materias primas	8,60	
	Mano de obra directa	95,90	
	Subtotal D	104,50	
Costes indirectos	117,05% de Subtotal D	122,23	
	Subtotal I	122,23	
		226.73	Coste total

El coste total de fabricación a escala de laboratorio de grafeno será de 226,73€ por unidad de fabricación de 2 g de grafito original, por lo que resulta un coste de 113,37€ por g de grafito original. Este coste es relativamente alto. No obstante, haciendo uso de la economía de escala y por lo tanto aumentando la cantidad de material producido por unidad de fabricación, se podría llegar a reducir el precio sustancialmente, ya que en el actual presupuesto al coste de mano de obra directa corresponde un porcentaje muy elevado del mismo.



6.2. Impacto ambiental, social y económico

Con respecto a este apartado, la fabricación del grafeno mediante el método químico de oxidación y reducción se debe de tratar como cualquier otro proceso químico, pero extremando las precauciones al tratarse el producto de un material con dimensión nanométrica.

La gestión de residuos del proceso se debe realizar de acuerdo al sistema de calidad medioambiental (EMAS) de la Universidad Politécnica de Valencia. Estos son fundamentalmente reactivos químicos no orgánicos de carácter ácido. Actualmente existe un servicio de almacenamiento y recogida de estos residuos químicos y son posteriormente tratados por una empresa externa de gestión de residuos. Todo el procedimiento sigue la legislación vigente de gestión de residuos peligrosos.

Por lo que respecta al carácter nanoestructurado del material resultante, cabe decir que por parte de la Unión Europea se está desarrollando actualmente un gran esfuerzo para legislarlos adecuadamente, debido al enorme desarrollo de este tipo de materiales así como el elevado impacto que se ha demostrado que puede tener en el medio ambiente y, con especial énfasis, en los seres vivos, por lo que habrá que tenerlo en cuenta en el futuro. Esto no quita que hoy en día se sigan todas las precauciones posibles en el manejo, uso y almacenamiento de estos materiales para evitar su dispersión en el medio ambiente o contacto directo con seres vivos.





Conclusiones

En el presenta trabajo se han realizado numerosos experimentos con el fin de encontrar un antioxidante eficaz y respetuoso con el medio ambiente para reducir el óxido de grafeno (*graphene oxide*, GO). Los primeros experimentos fueron realizados con productos farmacéuticos que tienen un buen poder de reducción. El grado de reducción fue caracterizado por espectroscopía UV-vis. Efectivamente, cuando las curvas de las soluciones finales dan un pico a longitud de onda diferente de las de los picos del reductor o del surfactante, se sabe que hay un nuevo material en la solución que es el grafeno. Este puede dar picos a diferentes longitudes de onda en función de su estructura, es decir de su grado de reducción o de la cantidad de grupos funcionales que quedan en las superficies de las capas de grafeno. Además, hay una manera relativamente rápida y sencilla de comprobar la reducción observando el color de la solución. En cuanto más negra es, más se ha reducido. Y por último se ha investigado una dispersión óptima como aquella que no presenta aglomerados.

En las experiencias preliminares la única substancia en la que se observó una reducción efectiva fue la aspirina. Sin embargo se formaron aglomerados. Se hicieron estas soluciones teniendo en cuenta que son antioxidantes con excipientes que pueden afectar a la reducción pero se realizaron la espera de la venida los productos puros. Eran una manera de hacerse una idea sobre el poder antioxidante de los productos sobre el GO.

En una segunda etapa, se hizo una ulterior búsqueda bibliográfica en la literatura de antioxidantes fuertes para reducir el GO. En efecto, se probaron el ácido salicílico (similar al principio activo de la aspirina pero sin el grupo acetil) y el ácido cafeico. No obstante, al aplicarlos al GO no se obtuvo ningún nuevo pico característico de la reducción. Además el color de las soluciones fue transparente como al principio de la reacción sin virar a negro. La conclusión que se puede hacer de estos experimentos es: el grupo acetil permite la reducción del GO ya que la aspirina, que es el ácido acetilsalicílico, reduce el GO y el ácido salicílico no.

Por último se utilizaron surfactantes con el fin de dispersar las soluciones y evitar la formación de aglomerados. Se llevaron a cabo estos experimentos solo con tres reductores que en principio dieron buenos resultados en la reducción: La aspirina, la vitamina C y el ácido cítrico. Se eligió estos antioxidantes porque la aspirina daba buenos resultados en la primera parte, y de experiencias preliminares del instituto se sabía que la vitamina C reducía el GO y la solución del GO con el ácido cítrico daba un gran aglomerado negro. Los dos surfactantes que



se utilizaron, fueron el PSS (Polisodio4-styrenosulfonato y el PEG (polietilenglicol). Se obtuvo que el PEG no permite dispersar el GO. Sin embargo el PSS dio mejores resultados. En efecto mirando las soluciones dispersado con PSS no se puede ver aglomerados.

Como conclusión general se puede decir que la vitamina C y la aspirina permiten reducir el GO y que se puede evitar la formación de aglomerados con el PSS. El material final de estas soluciones es un material distinto para cada solución que tiene un pico propio en UV-vis. Para conocer la estructura de estos materiales sería interesante realizar otras caracterizaciones más precisas como la espectroscopía infrarroja (FTIR). El FTIR es un método que da picos para cada grupo de moléculas en las soluciones. En cuanto más alto el pico es más cantidad de la molécula que representa hay. Así se podría saber cuáles son los grupos funcionales que quedan entre las capas y en qué cantidades. Estos experimentos merecerían una continuación siguiendo investigando un grafeno para aplicaciones electrónicas que sea los SC o las baterías de litio. Sin embargo como cada material que se produce es diferente se podría encontrar una aplicación para cada uno y desarrollar nuevas aplicaciones energéticas.

Estas conclusiones son el resultado de seis meses de experiencias y con solo seis meses no es difícil sacar buenas conclusiones, sobretodo de un argumento tan extenso como el estudiado. Con más tiempo se podría seguir estos experimentos haciendo otras caracterizaciones con el FTIR, Raman o XPS con el objetivo de conocer la microestructura de las soluciones, aunque desafortunadamente no estaban disponibles en el centro de investigación. Con una más exhaustiva caracterización y más resultados se podría entender mejor los mecanismos moleculares. Así se podría a lo mejor entender porque algunos antioxidantes no reducen el GO y porque otros sí.

Además sería bien intentar otros antioxidantes que tienen un gran poder de reducción como por ejemplo el astaxanthin o el proanthocyanidin. Por ejemplo, en la literatura se dice que tiene un poder antioxidante 80 veces más alto que la vitamina C.

Llevando a cabo estas prácticas noté que la investigación pide muchas paciencias y no es fácil sacar conclusiones. Pero los resultados negativos son resultados y permiten avanzar. Así con estas experiencias se sabe que no es fácil reducir el GO sin la formación de aglomerados. En la espera que estos experimentos continúan, se sabe ahora que la aspirina también como la vitamina C puede reducir el GO mientras que otros como el ácido salicílico, el ácido cafeico, el ácido cítrico, no, además de que el PSS ayuda a la dispersión del grafeno una vez reducido.



Bibliografía

[1].http://www.tendencias21.net/Se-confirma-que-el-grafeno-es-el-material-mas-fuerte-del-mundo_a2459.html.

[2].<http://www.larazon.es/noticia/1723-grafeno-el-nuevo-material-que-va-a-revolucionar-la-tecnologia>.

[3].William S. Hummer, Jr., Richard E. Offeman, 1958. "Preparation of the graphitic oxide".

[4].Urszula Kosidlo, Marta Arias Ruiz de Larramendi, Friedemann Tonner, Hye Jin Park, Carsten Glanz, Viera Skakalova, Siegmur Roth, Ivica Kolaric, 2010. "Production methods of graphene and resulting material properties".

[5].Peter Steurer, Rainer Wissert, Ralf Thomann, Rolf Mülhaupt, 2009.

"Functionalized Graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide". *Macroml. Rapid Commun.* 30, 316_327

[6]. Michael J. McAllister, Je-Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Ahmed A. Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L. Milius, Roberto Car, Robert K. Prud'homme, and Ilhan A. Aksay, 2007. « Single Sheet Functionalized Graphene by oxidation and thermal Expansion of Graphite », *Revised Manuscript Received February 5*.

[7].Wei Gao, Lawrence B. Alemany, Lijie Ci and Pulickel M. Ajayan, 2009 'New insights into the structure and reduction of graphite oxide', DOI:10.1038/NCHEM.281

[8].Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff; 2007. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *carbon* 45-1558_1565

[9].M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, 2010. "Vitamin C is an Ideal Substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C*, 114, 6426-6432

[10]. "Baterías de grafeno que cargan mas rapido", 2010-PC World-www.idg.es



- [11]. "Estudian supercondensadores basados en carbono que sustituyan a las baterías tradicionales", 2008. Neofronteras.com
- [12]. John Shi, Jianmel Yu, Joseph E. Pohorly, and Yukio Kaduda, 04/07/2004, « Polyphenolics in Grape Seeds – Biochemistry and Functionality ».
- [13]. «L'astaxanthine, un antioxydant particulièrement puissant», 01/07/2005, Nutra News.
- [14]. Comex. Tomas de tierra, fabricante de productos y servicios técnicos. <http://www.tomasdetierra.com/kitinftec.html>, Apartado: "características del grafito".
- [15]. Jose Manuel García Giménez, "El grafeno y su uso en la informática". Artículos de los recursos educativos.
- [16]. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda and Manish Chhowalla, 23/11/2010, "Graphene oxide as a chemical platform for optical applications".
- [17]. Pierson H.O., "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications," Noyes Publications, 1993.
- [18]. Mermin N.D., "Crystalline order in two dimensions," Phys. Rev. 176, 250-254, 1968.
- [19]. Barzana, "Investigadores desarrollan supercondensador de grafeno para dispositivos portátiles", Revista Tecnología, 15/03/2012.
- [20]. Pablo Solis Fernandez 2011, "Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno", departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalurgia, Univ. de Oviedo.
- [21]. Neo fronteras, Noticias de ciencia y tecnología, 19/06/2011, "Grafeno para almacenar electricidad"
- [22]. Marcos Baeza, El País, Coche eléctrico, "Super baterías para el futuro", 24/06/2011.
- [23]. Industry Canada, "Opportunities for Canadian Stakeholders in the north American Large Wind Turbine Supply Chain 8.0 Overview of Wind Energy Storage Technologies", 20/10/2011.

